

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
2. März 2017 (02.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/032745 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C03C 3/087 (2006.01) C03C 10/04 (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/069807
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
22. August 2016 (22.08.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
15182307.7 25. August 2015 (25.08.2015) EP
15190547.8 20. Oktober 2015 (20.10.2015) EP
- (71) **Anmelder:** IVOCLAR VIVADENT AG [LI/LI];
Bendererstr. 2, 9494 Schaan (LI).
- (72) **Erfinder:** RITZBERGER, Christian; Spitalstrasse 60,
9472 Grabs (CH). RAMPF, Markus; Mittlere
Bahnhofstraße 8, 8853 Lachen (CH). HÖLAND,
Wolfram; Im Aescherle 26, 9494 Schaan (LI).
DITTMER, Marc; Illstraße 35, 6800 Feldkirch (AT).
SCHWEIGER, Marcel; Güterstrasse 16, 7000 Chur (CH).
- (74) **Anwalt:** UEXKÜLL & STOLBERG
PARTNERSCHAFT VON PATENT- UND
RECHTSANWÄLTEN MBB; Beselerstr. 4, 22607
Hamburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** LITHIUM SILICATE LOW QUARTZ GLASS CERAMICS

(54) **Bezeichnung :** LITHIUMSILIKAT-TIEFQUARZ-GLASKERAMIK

(57) **Abstract:** The invention relates to lithium silicate low quartz glass-ceramics which are characterised by a combination of very good mechanical and optical properties and therefore, in particular, can be used as restoration material in dentistry.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramiken beschrieben, die sich durch eine Kombination von sehr guten mechanischen und optischen Eigenschaften auszeichnen und daher insbesondere als Restaurationsmaterial in der Zahnheilkunde eingesetzt werden können.



WO 2017/032745 A1

Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik

Die Erfindung betrifft Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik, die sich insbesondere zum Einsatz in der Zahnheilkunde, bevorzugt zur Herstellung von dentalen Restaurationen, eignet sowie Vorstufen zur Herstellung dieser Glaskeramik.

Lithiumsilikat-Glaskeramiken zeichnen sich in der Regel durch sehr gute mechanische Eigenschaften aus, weshalb sie seit einiger Zeit im Dentalbereich und dort vornehmlich zur Herstellung von Dentalkronen und kleinen Dentalbrücken Anwendung finden.

Die US 5,507,981 und US 5,702,514 beschreiben Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die durch Verpressen im viskosen Zustand zu Dentalrestaurationen verarbeitet werden. Dabei ist allerdings die Verwendung eines deformierbaren

- 2 -

Tiegels zwingend erforderlich, was die Verarbeitung sehr aufwändig gestaltet.

Die EP 827 941 und EP 916 625 offenbaren Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, denen durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung die Form der gewünschten Dentalrestauration gegeben werden kann.

Die EP 1 505 041 und die EP 1 688 398 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Dentalrestaurationen aus Lithiumdisilikat-Glaskeramiken. Dabei wird zunächst als Zwischenstufe eine Glaskeramik mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase erzeugt, die sich sehr gut mechanisch z.B. mittels CAD/CAM-Verfahren, bearbeiten lässt. Diese Zwischenstufe wird dann einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen, um die gewünschte hochfeste Lithiumdisilikat-Glaskeramik zu bilden. Die während des Verfahrens verwendeten Wärmebehandlungen sollen so gewählt sein, dass die Bildung von unerwünschten Kristallphasen, wie zum Beispiel von Cristobalit, vermieden werden.

Die WO 2013/053864 offenbart Lithiumsilikat-Glaskeramiken, die zweiwertiges Metalloxid enthalten und durch Heißpressen sowie durch maschinelle Bearbeitung zu Dentalrestaurationen verarbeitet werden können.

Aus der WO 2013/164256 sind Glaskeramiken bekannt, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase und Apatit als eine weitere Kristallphase aufweisen. Die Glaskeramiken zeichnen sich durch hohe chemische Stabilität aus und können durch maschinelle Bearbeitung oder Heißpressen zu den gewünschten Dentalrestaurationen verformt werden.

Die US 2015/0104655 beschreibt Glaskeramiken, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der für die Kristallisation gewählten Temperaturbehandlung Lithiumdisilikat, Lithiummetasilikat, Lithiumphosphat, Cristobalit,

- 3 -

Tridymit, Quarz oder Spodumen als Kristallphasen enthalten können. Die Glaskeramiken sind insbesondere zur Verblendung von Zirkoniumoxid-Keramiken vorgesehen.

Die maschinelle Bearbeitung der konventionellen Lithiumdisilikat-Glaskeramiken ist aufgrund ihrer hohen Festigkeit jedoch nur schwierig möglich und sie geht daher regelmäßig mit einem hohen Verschleiß der eingesetzten Werkzeuge einher. Die ebenfalls mögliche maschinelle Bearbeitung entsprechender Lithiummetasilikat-Glaskeramiken als Vorstufen ist deutlich einfacher. Sie erfordert aber nach der Formgebung durch maschinelle Bearbeitung noch eine weitere Wärmebehandlung zur Erzeugung der Restauration aus hochfester Lithiumdisilikat-Glaskeramik.

Es besteht daher ein Bedarf an Lithiumsilikat-Glaskeramiken, die einfach maschinell bearbeitbar sind und nach dieser Bearbeitung keiner weiteren Wärmebehandlung bedürfen, um der erzeugten Dentalrestauration die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu verleihen. Dabei sollen die Lithiumsilikat-Glaskeramiken nicht nur über sehr gute mechanische Eigenschaften, sondern gleichfalls auch über sehr gute optische Eigenschaften verfügen, damit sie auch den hohen ästhetischen Ansprüchen gerecht werden, die an ein restauratives Dentalmaterial gestellt werden.

Diese Aufgabe wird durch die Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik nach den Ansprüchen 1 bis 14 und 17 gelöst. Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls das Ausgangsglas nach den Ansprüchen 15, 16 und 17, das Verfahren nach den Ansprüchen 18, 19 und 22 sowie die Verwendung nach den Ansprüchen 20 und 21.

Die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik zeichnet sich dadurch aus, dass sie Lithiumsilikat als

- 4 -

Hauptkristallphase und Tiefquarz als weitere Kristallphase enthält.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäße Glaskeramik eine Kombination von sehr wünschenswerten mechanischen und optischen Eigenschaften in sich vereinigt, wie sie gerade für ein restauratives Dentalmaterial erforderlich sind. Die Glaskeramik hat eine hohe Festigkeit und dennoch kann ihr in einfacher Weise durch maschinelle Bearbeitung die Form einer Dentalrestauration gegeben werden. Eine nachträgliche Wärmebehandlung zur Erzielung einer zufriedenstellenden Festigkeit ist nicht erforderlich. Es war weiterhin nicht zu erwarten, dass durch das Vorsehen von Tiefquarz als weiterer Kristallphase neben Lithiumsilikat als Hauptkristallphase dennoch sehr gute optische Eigenschaften erzielt werden können. Denn viele Nebenkristallphasen haben einen negativen Effekt auf die optischen Eigenschaften von Lithiumsilikat-Glaskeramiken. Sie können beispielsweise die Transluzenz vermindern und sie können ebenfalls die Einfärbbarkeit der Glaskeramik beeinträchtigen, was bei der Nachahmung der Farbe des zu ersetzenden natürlichen Zahnmaterials zu erheblichen Schwierigkeiten führen kann.

Die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik enthält insbesondere 59,0 bis 79,0, bevorzugt 64,0 bis 78,0 und besonders bevorzugt 64,0 bis 76,0 Gew.-% SiO_2 .

In einer anderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik insbesondere 68,0 bis 79,0, bevorzugt 69,0 bis 78,0 und besonders bevorzugt 70,0 bis 76,0 Gew.-% SiO_2 .

Es ist weiter bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik 8,0 bis 15,0, besonders bevorzugt 9,0 bis 14,0 und ganz besonders bevorzugt 10,0 bis 13,5 Gew.-% Li_2O enthält. Es wird angenommen, dass Li_2O die

- 5 -

Viskosität der Glasmatrix erniedrigt und damit die Kristallisation der gewünschten Phasen fördert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Glaskeramik 0 bis 9,0, bevorzugt 2,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt 3,0 bis 5,0 Gew.-% P_2O_5 . Es wird angenommen, dass das P_2O_5 als Keimbildner wirkt.

Auch ist es bevorzugt, dass die Glaskeramik 1,0 bis 8,0 und insbesondere 2,0 bis 7,0 Gew.-% Oxid einwertiger Elemente Me^I_2O ausgewählt aus der Gruppe von K_2O , Na_2O , Rb_2O , Cs_2O und Mischungen davon enthält.

Besonders bevorzugt enthält die Glaskeramik mindestens eines und insbesondere alle der folgenden Oxide einwertiger Elemente Me^I_2O in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
K_2O	0 bis 5,0
Na_2O	0 bis 2,0
Rb_2O	0 bis 8,0
Cs_2O	0 bis 7,0.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik 0 bis 5,0, bevorzugt 1,0 bis 4,0 und besonders bevorzugt 2,0 bis 3,5 Gew.-% K_2O .

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die Glaskeramik 1,0 bis 9,0, bevorzugt 2,0 bis 8,0 und besonders bevorzugt 3,0 bis 7,0 Gew.-% Oxid zweiwertiger Elemente $Me^{II}O$ ausgewählt aus der Gruppe von CaO , MgO , SrO , ZnO und Mischungen davon enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Glaskeramik weniger als 2,0 Gew.-% an BaO . Die Glaskeramik ist insbesondere im Wesentlichen frei von BaO .

- 6 -

Bvorzugt enthält die Glaskeramik mindestens eines und insbesondere alle der folgenden Oxide zweiwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
CaO	0 bis 3,0
MgO	0 bis 6,0
SrO	0 bis 4,0
ZnO	0 bis 9,0

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik 1,0 bis 6,0, insbesondere 1,5 bis 6,0, bevorzugt 2,0 bis 5,5, besonders bevorzugt 3,1 bis 5,5 und ganz besonders bevorzugt 3,4 bis 5,0 Gew.-% MgO.

Es ist weiter eine Glaskeramik bevorzugt, die 0 bis 8,0, bevorzugt 1,0 bis 7,0 und besonders bevorzugt 2,0 bis 6,5 Gew.-% Oxid dreiwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ausgewählt aus der Gruppe von Al_2O_3 , B_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 und Mischungen davon enthält.

Besonders bevorzugt enthält die Glaskeramik mindestens eines und insbesondere alle der folgenden Oxide dreiwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
Al_2O_3	1,0 bis 6,0
B_2O_3	0 bis 4,0
Y_2O_3	0 bis 5,0
La_2O_3	0 bis 5,0
Ga_2O_3	0 bis 3,0
In_2O_3	0 bis 5,0

- 7 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik 1,0 bis 6,0 und bevorzugt 2,0 bis 5,0 Gew.-% Al_2O_3 .

Ferner ist eine Glaskeramik bevorzugt, die 0 bis 10,0 und besonders bevorzugt 0 bis 8,0 Gew.-% Oxid vierwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ausgewählt aus der Gruppe von ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , GeO_2 und Mischungen davon enthält.

Besonders bevorzugt enthält die Glaskeramik mindestens eines und insbesondere alle der folgenden Oxide vierwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$ in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
ZrO_2	0 bis 3,0
TiO_2	0 bis 4,0
SnO_2	0 bis 3,0
GeO_2	0 bis 9,0, insbesondere 0 bis 8,0
CeO_2	0 bis 4,0.

In einer weiteren Ausführungsform enthält die Glaskeramik 0 bis 8,0, bevorzugt 0 bis 6,0 Gew.-% Oxid fünfwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{V}}\text{O}_5$ ausgewählt aus der Gruppe von V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 und Mischungen davon.

Besonders bevorzugt enthält die Glaskeramik mindestens eines und insbesondere alle der folgenden Oxide fünfwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{V}}\text{O}_5$ in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
V_2O_5	0 bis 2,0

- 8 -

Ta ₂ O ₅	0 bis 5,0
Nb ₂ O ₅	0 bis 5,0

In einer weiteren Ausführungsform enthält die Glaskeramik 0 bis 5,0, bevorzugt 0 bis 4,0 Gew.-% Oxid sechswertiger Element Me^{VI}O₃ ausgewählt aus der Gruppe von WO₃, MoO₃ und Mischungen davon.

Besonders bevorzugt enthält die Glaskeramik mindestens eines und insbesondere alle der folgenden Oxide Me^{VI}O₃ in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
WO ₃	0 bis 3,0
MoO ₃	0 bis 3,0

In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik 0 bis 1,0 und insbesondere 0 bis 0,5 Gew.-% Fluor.

Besonders bevorzugt ist eine Glaskeramik, die mindestens eine und bevorzugt alle der folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen enthält:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	59,0 bis 79,0 oder 68,0 bis 79,0
Li ₂ O	8,0 bis 15,0
P ₂ O ₅	0 bis 9,0
Me ^I ₂ O	1,0 bis 8,0
Me ^{II} O	1,0 bis 9,0
Me ^{III} ₂ O ₃	0 bis 8,0
Me ^{IV} O ₂	0 bis 10,0

- 9 -

$\text{Me}^{\text{V}}_2\text{O}_5$	0 bis 8,0
$\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_3$	0 bis 5,0
Fluor	0 bis 1,0,

wobei $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Me}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ und $\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_3$ die oben angegebene Bedeutung haben.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Glaskeramik mindestens eine und bevorzugt alle der folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	59,0 bis 79,0 oder 68,0 bis 79,0
Li_2O	8,0 bis 15,0
P_2O_5	0 bis 9,0
K_2O	0 bis 5,0
Na_2O	0 bis 2,0
Rb_2O	0 bis 8,0
Cs_2O	0 bis 7,0
CaO	0 bis 3,0
MgO	0 bis 6,0
SrO	0 bis 4,0
ZnO	0 bis 9,0
Al_2O_3	1,0 bis 6,0
B_2O_3	0 bis 4,0
Y_2O_3	0 bis 5,0
La_2O_3	0 bis 5,0
Ga_2O_3	0 bis 3,0
In_2O_3	0 bis 5,0
ZrO_2	0 bis 3,0
TiO_2	0 bis 4,0
SnO_2	0 bis 3,0

- 10 -

GeO ₂	0 bis 9,0, insbesondere 0 bis 8,0
CeO ₂	0 bis 4,0
V ₂ O ₅	0 bis 2,0
Ta ₂ O ₅	0 bis 5,0
Nb ₂ O ₅	0 bis 5,0
WO ₃	0 bis 3,0
MoO ₃	0 bis 3,0
Fluor	0 bis 1,0.

Manche der vorstehend genannten Komponenten können als Färbemittel und/oder Fluoreszenzmittel dienen. Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann darüber hinaus noch weitere Färbemittel und/oder Fluoreszenzmittel enthalten. Diese können z.B. aus Bi₂O₃ oder Bi₂O₅ und insbesondere aus weiteren anorganischen Pigmenten und/oder Oxiden von d- und f-Elementen, wie z.B. den Oxiden von Mn, Fe, Co, Pr, Nd, Tb, Er, Dy, Eu und Yb, ausgewählt sein. Mithilfe dieser Färbemittel und Fluoreszenzmittel ist eine einfache Einfärbung der Glaskeramik möglich, um die gewünschten optischen Eigenschaften insbesondere von natürlichem Zahnmaterial zu imitieren. Es ist überraschend, dass dies trotz des als weiterer Kristallphase vorhandenen Tiefquarzes problemlos möglich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Glaskeramik liegt das Molverhältnis von SiO₂ zu Li₂O im Bereich von 2,2 bis 4,1, bevorzugt 2,2 bis 3,8 und besonders bevorzugt 2,2 bis 3,5. Es ist überraschend, dass innerhalb dieser breiten Bereiche die Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik mit Lithiumsilikat als Hauptkristallphase und Tiefquarz als weiterer Kristallphase gelingt.

Mit dem Begriff „Hauptkristallphase“ wird die Kristallphase bezeichnet, die von allen in der Glaskeramik vorhandenen Kristallphasen den höchsten Massenanteil hat. Die Bestimmung der Massen der Kristallphasen erfolgt dabei insbesondere mit der Rietveld-Methode. Ein geeignetes Verfahren zur quantitativen Analyse der Kristallphasen mittels der Rietveld-Methode ist z.B. in der Dissertation von M. Dittmer „Gläser und Glaskeramiken im System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit ZrO_2 als Keimbildner“, Universität Jena 2011, beschrieben.

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Glaskeramik Lithiumdisilikat oder Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Glaskeramik Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase, da diese Glaskeramik über eine besonders vorteilhafte Kombination an wünschenswerten Eigenschaften verfügt.

Bei einer erfindungsgemäßen Glaskeramik mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphasen ist es bevorzugt, dass die Glaskeramik auch Lithiumdisilikat als weitere Kristallphase neben Tiefquarz enthält.

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Glaskeramik mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.% Lithiumdisilikat-Kristalle aufweist.

Es ist weiter bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Glaskeramik 0,2 bis 28 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-% Tiefquarz-Kristalle aufweist.

- 12 -

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann zusätzlich zu Lithiumsilikat und Tiefquarz noch weitere Kristallphasen, wie z.B. Apatit, Cäsiumalumosilikat und insbesondere Lithiumphosphat enthalten. Dabei sollte die Menge an Cristobalit jedoch möglichst klein sein und insbesondere weniger als 1,0 Gew.-% betragen. Es ist besonders bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Glaskeramik im Wesentlichen frei von Cristobalit ist.

Die Art und insbesondere die Menge der gebildeten Kristallphasen können durch die Zusammensetzung des Ausgangsglases sowie die Wärmebehandlung gesteuert werden, die zur Herstellung der Glaskeramik aus dem Ausgangsglas angewendet wird. Die Beispiele veranschaulichen dies anhand der Variation der Zusammensetzung des Ausgangsglases und der angewendeten Wärmebehandlung.

Die Glaskeramik weist eine hohe biaxiale Bruchfestigkeit von vorzugsweise mindestens 200 MPa und besonders bevorzugt 250 bis 460 MPa auf. Die biaxiale Bruchfestigkeit wurde gemäß ISO 6872 (2008) (Kolben-auf-drei-Kugeln-Prüfung) bestimmt.

Es ist besonders überraschend, dass die erfindungsgemäße Glaskeramik trotz dieser hohen Bruchfestigkeit einfach und schnell maschinell mittels computergestützter Fräs- und Schleifgeräte bearbeitet werden kann, um die Glaskeramik z.B. in die Form einer Dentalrestauration zu bringen.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten WAK (gemessen im Bereich von 100 bis 500°C) von bevorzugt 9,5 bis $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf. Der WAK wird gemäß ISO 6872 (2008) bestimmt. Eine Einstellung des Wärmeausdehnungskoeffizienten auf einen gewünschten Wert erfolgt insbesondere durch die Art und Menge der in der Glaskeramik

- 13 -

vorhandenen Kristallphasen sowie die chemische Zusammensetzung der Glaskeramik.

Die Transluzenz der Glaskeramik wurde in Form des Kontrastwerts (CR-Wert) gemäß British Standard BS 5612 bestimmt, und dieser Kontrastwert betrug vorzugsweise 40 bis 92.

Die bei der erfindungsgemäßen Glaskeramik vorliegende besondere Kombination an Eigenschaften erlaubt es sogar, sie als Dentalmaterial und insbesondere als Material zur Herstellung von Dentalrestorationen einzusetzen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls verschiedene Vorstufen mit entsprechender Zusammensetzung, aus denen die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik durch Wärmebehandlung hergestellt werden kann. Diese Vorstufen sind ein entsprechend zusammengesetztes Ausgangsglas und ein entsprechend zusammengesetztes Ausgangsglas mit Keimen. Die Bezeichnung „entsprechende Zusammensetzung“ bedeutet, dass diese Vorstufen die gleichen Komponenten in den gleichen Mengen wie die Glaskeramik enthalten, wobei die Komponenten mit Ausnahme von Fluor als Oxide berechnet werden, so wie es bei Gläsern und Glaskeramiken üblich ist.

Die Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Ausgangsglas, das die Komponenten der erfindungsgemäßen Lithiumdisilikat-Tiefquarz-Glaskeramik enthält.

Das erfindungsgemäße Ausgangsglas enthält daher insbesondere geeignete Mengen an SiO_2 und Li_2O , die zur Ausbildung der erfindungsgemäßen Glaskeramik mit Lithiumsilikat als Hauptkristallphase und Tiefquarz als weiterer Kristallphase erforderlich sind. Weiter kann das Ausgangsglas auch noch andere Komponenten enthalten, wie sie oben für die

- 14 -

erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik angegeben sind. Es sind alle solche Ausführungsformen für die Komponenten des Ausgangsglases bevorzugt, die auch für die Komponenten der erfindungsgemäßen Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik als bevorzugt angegeben sind.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein solches Ausgangsglas, das Keime für die Kristallisation von Lithiummetasilikat, Lithiumdisilikat und/oder Tiefquarz enthält.

Durch Wärmebehandlung des Ausgangsglases kann zunächst die weitere Vorstufe Ausgangsglas mit Keimen erzeugt werden. Durch Wärmebehandlung dieser weiteren Vorstufe kann dann die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik erzeugt werden. Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik durch Wärmebehandlung des Ausgangsglases mit Keimen zu bilden.

Es ist bevorzugt, das Ausgangsglas einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 600°C, insbesondere 450 bis 550°C, für eine Dauer von bevorzugt 5 bis 120 min, insbesondere 10 bis 60 min, zu unterwerfen, um das Ausgangsglas mit Keimen für die Kristallisation von Lithiummetasilikat, Lithiumdisilikat und/oder Tiefquarz zu erzeugen.

Es ist weiter bevorzugt, das Ausgangsglas mit Keimen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 700 bis 900°C für eine Dauer von insbesondere 1 bis 120 min, bevorzugt 5 bis 120 min, besonders bevorzugt 10 bis 60 min, zu unterwerfen, um die Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik herzustellen. Zur Herstellung der Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik erfolgt die Wärmebehandlung des Ausgangsglases mit Keimen besonders bevorzugt bei 700 bis 880°C, insbesondere 750 bis 850°C, für eine Dauer von bevorzugt 5 bis 120 min, besonders bevorzugt 10 bis 60 min.

- 15 -

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik, bei dem das Ausgangsglas oder das Ausgangsglas mit Keimen mindestens einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 700 bis 900°C für eine Dauer von insbesondere 1 bis 120 min, bevorzugt 5 bis 120 min und besonders bevorzugt 10 bis 60 min, unterzogen wird.

Das Ausgangsglas und das Ausgangsglas mit Keimen kann z.B. in Form eines Massivglasrohlings, eines Pulverpresslings oder eines Pulvers der mindestens einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte mindestens eine Wärmebehandlung kann auch im Rahmen eines Heißpressens oder Aufsinterns des erfindungsgemäßen Ausgangsglases oder des erfindungsgemäßen Ausgangsglases mit Keimen erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren

- (a) die Wärmebehandlung des Ausgangsglases bei einer Temperatur von 400 bis 600°C, um das Ausgangsglas mit Keimen zu bilden, und
- (b) die Wärmebehandlung des Ausgangsglases mit Keimen bei einer Temperatur von 700 bis 900°C, um die Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik zu bilden.

Die Dauer der bei (a) und (b) durchgeführten Wärmebehandlungen beträgt insbesondere 5 bis 120 min und bevorzugt 10 bis 60 min.

Zur Herstellung des Ausgangsglases wird insbesondere so vorgegangen, dass eine Mischung von geeigneten Ausgangsmaterialien, wie z.B. Carbonaten, Oxiden, Phosphaten und Fluoriden, bei Temperaturen von insbesondere 1300 bis 1600°C für 2 bis 10 h erschmolzen wird. Zur Erzielung einer besonders

- 16 -

hohen Homogenität wird die erhaltene Glasschmelze in Wasser gegossen, um ein Glasgranulat zu bilden, und das erhaltene Granulat wird dann erneut aufgeschmolzen.

Die Schmelze kann dann in Formen gegossen werden, um Rohlinge des Ausgangsglases, sogenannte Massivglasrohlinge oder monolithische Rohlinge, zu erzeugen.

Es ist ebenfalls möglich, die Schmelze erneut in Wasser zu geben, um ein Granulat herzustellen. Dieses Granulat kann nach Mahlen und gegebenenfalls Zugabe weiterer Komponenten, wie Farbe- und Fluoreszenzmitteln, zu einem Rohling, einem sogenannten Pulverpressling, gepresst werden.

Schließlich kann das Ausgangsglas nach Granulierung auch zu einem Pulver verarbeitet werden.

Anschließend wird das Ausgangsglas, z.B. in Form eines Massivglasrohlings, eines Pulverpresslings oder in Form eines Pulvers, mindestens einer Wärmebehandlung unterzogen. Es ist bevorzugt, dass zunächst eine erste Wärmebehandlung durchgeführt wird, um ein erfindungsgemäßes Ausgangsglas mit Keimen herzustellen, welche zur Bildung von Lithiummetasilikat-, Lithiumdisilikat- und/oder Tiefquarz-Kristallen geeignet sind. Das Glas mit Keimen wird dann üblicherweise mindestens einer weiteren Temperaturbehandlung bei einer höheren Temperatur unterworfen, um Kristallisation von Lithiumsilikat, insbesondere von Lithiumdisilikat, und Tiefquarz zu bewirken.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und die erfindungsgemäßen Gläser liegen insbesondere in Form von Pulvern, Granulaten oder Rohlingen in beliebiger Form und Größe, z.B. monolithischen Rohlingen, wie Plättchen, Quadern oder Zylindern, oder Pulverpresslingen, in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, vor. In diesen Formen können sie einfach weiterverarbeitet werden. Sie können

- 17 -

aber auch in Form von dentalen Restaurationen, wie Inlays, Onlays, Kronen, Veneers, Schalen oder Abutments, vorliegen.

Aus den erfindungsgemäßen Glaskeramiken und den erfindungsgemäßen Gläsern können dentale Restaurationen, wie Brücken, Inlays, Onlays, Kronen, Veneers, Schalen oder Abutments, hergestellt werden. Die Erfindung betrifft daher auch deren Verwendung zur Herstellung dentaler Restaurationen. Dabei ist es bevorzugt, dass der Glaskeramik oder dem Glas durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung die Form der gewünschten dentalen Restauration gegeben wird.

Das Verpressen erfolgt üblicherweise unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Es ist bevorzugt, dass das Verpressen bei einer Temperatur von 700 bis 1200°C erfolgt. Weiter ist es bevorzugt, das Verpressen bei einem Druck von 2 bis 10 bar durchzuführen. Beim Verpressen wird durch viskoses Fließen des eingesetzten Materials die gewünschte Formänderung erreicht. Es können für das Verpressen das erfindungsgemäße Ausgangsglas und insbesondere das erfindungsgemäße Ausgangsglas mit Keimen, und die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik verwendet werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken insbesondere in Form von Rohlingen in beliebiger Form und Größe, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden.

Die maschinelle Bearbeitung erfolgt üblicherweise durch materialabtragende Verfahren und insbesondere durch Fräsen und/oder Schleifen. Es ist besonders bevorzugt, dass die maschinelle Bearbeitung im Rahmen eines CAD/CAM-Verfahrens durchgeführt wird. Für die maschinelle Bearbeitung können das erfindungsgemäße Ausgangsglas, das erfindungsgemäße Ausgangsglas mit Keimen und die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik verwendet werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken

insbesondere in Form von Rohlingen, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden. Für die maschinelle Bearbeitung wird bevorzugt die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik verwendet.

Nach der Herstellung der gewünscht geformten dentalen Restauration, z.B. durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung, kann diese noch wärmebehandelt werden, um die Porosität, z.B. eines eingesetzten porösen Pulverpresslings, zu vermindern.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und die erfindungsgemäßen Gläser eignen sich allerdings auch als Beschichtungsmaterial von z.B. Keramiken und Glaskeramiken. Die Erfindung ist daher ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser oder der erfindungsgemäßen Glaskeramiken zur Beschichtung von insbesondere Keramiken und Glaskeramiken gerichtet.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Beschichtung von Keramiken, Metallen, Metalllegierungen und Glaskeramiken, bei dem erfindungsgemäße Glaskeramik oder erfindungsgemäßes Glas auf die Keramik oder Glaskeramik aufgebracht und erhöhter Temperatur ausgesetzt wird.

Dies kann insbesondere durch Aufsintern oder durch Fügen eines mittels CAD-CAM hergestellten Überwurfs mit einem geeigneten Glaslot oder Kleber und bevorzugt durch Aufpressen erfolgen. Beim Aufsintern wird die Glaskeramik oder das Glas in üblicher Weise, z.B. als Pulver, auf das zu beschichtende Material, wie Keramik oder Glaskeramik, aufgebracht und anschließend bei erhöhter Temperatur gesintert. Bei dem bevorzugten Aufpressen wird erfindungsgemäße Glaskeramik oder erfindungsgemäßes Glas, z.B. in Form von Pulverpresslingen oder monolithischen Rohlingen, bei einer erhöhten Temperatur, von z.B. 700 bis 1200°C, und unter Anwendung von Druck, z.B. 2 bis 10 bar,

- 19 -

aufgepresst. Hierzu können insbesondere die in der EP 231 773 beschriebenen Verfahren und der dort offenbarte Pressofen eingesetzt werden. Ein geeigneter Ofen ist z.B. der Programat EP 5000 von Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein.

Es ist bevorzugt, dass nach Abschluss des Beschichtungsvorganges die erfindungsgemäße Glaskeramik mit Lithiumsilikat, insbesondere Lithiumdisilikat, als Hauptkristallphase und Tiefquarz als weiterer Kristallphase vorliegt, da eine solche Glaskeramik über besonders gute Eigenschaften verfügt.

Aufgrund der vorstehend geschilderten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und der erfindungsgemäßen Gläser eignen sich diese insbesondere zum Einsatz in der Zahnheilkunde. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Glaskeramiken oder der erfindungsgemäßen Gläser als Dentalmaterial und insbesondere zur Herstellung dentaler Restaurationen oder als Beschichtungsmaterial für dentale Restaurationen, wie Kronen, Brücken und Abutments.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von sie nicht-beschränkenden Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 bis 34 - Zusammensetzung und Kristallphasen

Es wurden insgesamt 34 erfindungsgemäße Gläser und Glaskeramiken mit der aus Tabelle I angegebenen Zusammensetzung über Erschmelzung entsprechender Ausgangsgläser sowie anschließende Wärmebehandlungen zur gesteuerten Keimbildung und Kristallisation hergestellt.

- 20 -

Die angewendeten Wärmebehandlungen zur gesteuerten Keimbildung und gesteuerten Kristallisation sind ebenfalls in der Tabelle I angegeben. Dabei bedeuten

T_g	Glasübergangstemperatur, bestimmt mittels DSC
T_S und t_S	Angewendete Temperatur und Zeit für Erschmelzung des Ausgangsglases
T_{Kb} und t_{Kb}	Angewendete Temperatur und Zeit für Keimbildung des Ausgangsglases
T_C und t_C	Angewendete Temperatur und Zeit für die Kristallisation
T_{Press} und t_{Press}	Angewendete Temperatur und Zeit für Kristallisation durch Heißpressen
CR-Wert	Kontrastwerts der Glaskeramik gemäß British Standard BS 5612 bestimmt unter Verwendung von: Gerät: Spektrometer CM-3700d (Konica-Minolta) Messparameter: Messfläche: 7mm x 5 mm Messart: Remission / Reflektion Messbereich: 400 nm -700 nm Probengröße: Durchmesser: 15-20 mm Dicke: 2 mm +/- 0,025 mm Planparallelität: +/- 0,05 mm

- 21 -

Oberflächenrauigkeit : ca. 18 μm .

WAK	Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik gemäß ISO 6872 (2008), gemessen im Bereich von 100 bis 500°C)
σ_{Biax}	Biaxiale Bruchfestigkeit, gemessen gemäß Dentalnorm ISO 6872 (2008)

Die Mengen der Kristallphasen wurden mittels der Rietveld-Methode bestimmt. Dazu wurden Pulver der jeweiligen Glaskeramik verwendet, die mit Al_2O_3 (Produkt-Name: Taimicron TM-DAR, Firma: Taimei Chemicals, Co. Ltd., Japan) als internem Standard in einem Verhältnis von 50 Gew.-% Glaskeramik zu 50 Gew.-% Al_2O_3 gemischt wurden. Diese Mischung wurde mit Aceton aufgeschlämmt, um eine möglichst gute Durchmischung zu erreichen. Anschliessend wurde die Mischung bei etwa 80°C getrocknet. Danach wurde mittels eines D8 Advance Diffraktometers der Firma Bruker ein Diffraktogramm im Bereich 10 bis 100° 2 θ mittels $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und einer Schrittweite von 0,014° 2 θ aufgenommen. Dieses Diffraktogramm wurde dann mit der Software TOPAS der Firma Bruker ausgewertet, und die Phasenanteile wurden bestimmt. Für alle Diffraktogramme wurde eine Untergrenze für die Li_3PO_4 -Kristallitgrösse von etwa 30nm verwendet.

Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken wurden zunächst die Ausgangsgläser im 100 bis 200 g Massstab aus üblichen Rohstoffen bei 1500°C oder 1400°C für eine Dauer von 1 bis 3 Stunden erschmolzen, wobei das Erschmelzen sehr gut ohne Bildung von Blasen oder Schlieren möglich war. Durch Eingießen der Ausgangsgläser in Wasser wurden Glasfritten hergestellt, die zur Homogenisierung anschließend ein zweites Mal bei 1500°C oder 1400°C für 1 Stunde geschmolzen wurden.

- 22 -

Eine erste Wärmebehandlung der Ausgangsgläser bei einer Temperatur von 460 bis 550°C führte zur Bildung von Gläsern mit Keimen. Diese keimhaltigen Gläser kristallisierten durch eine weitere Wärmebehandlung bei 760 bis 880°C zu Glaskeramiken mit Lithiumsilikat als Hauptkristallphase und Tiefquarz als weiterer Kristallphase, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen festgestellt wurde. Es wurden daher erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramiken erhalten.

A) Massivglasblöcke

In den Beispielen 1-26, 28 und 31-34 wurden die Glaskeramiken aus Massivglasblöcken hergestellt. Dazu wurden die erhaltenen Glasgranulate erneut bei der Temperatur T_S für eine Dauer t_S aufgeschmolzen. Die erhaltenen Schmelzen des Ausgangsglases wurden anschließend in eine Graphitform gegossen, um Massivglasblöcke zu erzeugen. Diese Glasmonolithe wurden daraufhin bei der Temperatur T_{Kb} für eine Dauer t_{Kb} entspannt, wodurch Keimbildung stattfinden konnte. Die keimhaltigen Ausgangsgläser wurden dann für eine Dauer t_C auf eine Temperatur T_C erwärmt. Dadurch wurden erfindungsgemäße Glaskeramiken mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase und Tiefquarz als Nebenphase gebildet, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur festgestellt werden konnte.

Es wird angenommen, dass bei dieser Verfahrensvariante eine Volumenkristallisation von Lithiumdisilikat und Tiefquarz stattgefunden hat.

B) Pulverpresslinge

Im Beispiel 27 wurde die Glaskeramik aus Pulverpresslingen hergestellt. Dazu wurde das erhaltene Glassgranulat in einer Zirkonoxidmühle auf eine Korngrösse von $< 90\mu\text{m}$ aufgemahlen. Ca. 4g dieses Pulvers wurde anschließend zu zylinderförmigen Rohlingen verpresst und in einem Sinterofen (Programat[®] von Ivoclar Vivadent AG) bei der Temperatur T_C und einer Haltezeit von t_C zu dichten glaskeramischen Körpern gesintert. Durch die Sinterung wurde eine erfindungsgemäße Glaskeramik mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase sowie Lithiumdisilikat und Tiefquarz als Nebenphasen gebildet, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur festgestellt werden konnte.

C) Herstellung einer Dentalrestauration aus Blöcken gemäß A)

Die gemäß den Beispielen 1-26, 28 und 31-34 erzeugten Glaskeramikblöcke wurden in einer CAD/CAM-Einheit maschinell zu gewünschten Dentalrestorationen, wie Kronen, verarbeitet. Dazu wurden die kristallisierten Blöcke mit einem geeigneten Halter versehen, und anschließend wurde ihnen in einer Schleifeinheit inLab MC XL der Firma Sirona Dental GmbH, Deutschland, die gewünschte Form gegeben. Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Rohlinge konnten die gleichen Schleifparameter wie für kommerzielle e.max CAD-Blöcke, Ivoclar Vivadent, Liechtenstein, verwendet werden.

D) Heißpressen der Glaskeramik

In Beispiel 19, für das T_{press} und t_{press} angegeben sind, wurde die Glaskeramik durch Heißpressen aus Massivglasblöcken hergestellt.

- 24 -

Dazu wurde das erhaltene Glasgranulat erneut bei der Temperatur T_s für eine Dauer t_s aufgeschmolzen. Die erhaltene Schmelze des Ausgangsglases wurde anschließend in eine vorgewärmte Stahlform gegossen, um Stäbe zu erzeugen. Diese monolithischen Glasstäbe wurden daraufhin bei einer Temperatur T_{kb} für eine Dauer t_{kb} entspannt, wodurch Keimbildung stattfinden konnte. Die Stäbe wurden dann zu kleinen Zylindern einer Masse von ungefähr 4 bis 6 g zersägt. Diese kleinen Zylinder wurden dann bei einer Temperatur T_c für eine Dauer von t_c kristallisiert. Die keimgebildeten und kristallisierten Zylinder wurden dann in einem Heißpressofen bei der Temperatur T_{press} und einer Haltezeit von t_{press} zu einem Formkörper verpresst. Nach dem Heißpressen war eine erfindungsgemäße Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase und Tiefquarz als weitere Kristallphase entstanden, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen des gebildeten Formkörpers bei Raumtemperatur festgestellt werden konnte.

E) Sinterung eines keimgebildeten Glases

In Beispiel 29 wurde das Ausgangsglas bei 1500°C für 2h aufgeschmolzen und anschließend in Wasser abgeschreckt. Das erhaltene Glasgranulat wurde dann einer Temperatur T_{kb} und einer Zeit t_{kb} keimgebildet. Das keimgebildete Ausgangsglas wurde zu einem Pulver mit einer mittleren Korngröße von $20\ \mu\text{m}$ zerkleinert. Aus diesem keimgebildeten Glaspulver wurde ein Prüfkörper zur Bestimmung der Wärmeausdehnung und zur Bestimmung der optischen Eigenschaften hergestellt und bei einer Temperatur von T_c und einer Zeit t_c kristallisiert und dichtgesintert. Nach dem Dichtsintern war eine erfindungsgemäße Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als

- 25 -

Hauptkristallphase und Tiefquarz als weiterer Nebenphase entstanden, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen des gebildeten Formkörpers bei Raumtemperatur festgestellt werden konnte.

Tabelle I

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	74,3	73,3	72,0	72,0	74,9
Li ₂ O	11,2	12,6	13,3	12,3	10,7
K ₂ O	3,4	3,2	3,5	3,4	3,4
Rb ₂ O	-	-	-	-	-
MgO	4,4	1,4	4,5	4,4	4,4
CaO	-	1,9	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	2,8	3,5	2,8	2,8	2,8
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	-	-	-	0,1	-
CeO ₂	-	-	-	0,8	-
V ₂ O ₅	-	-	-	0,1	-
P ₂ O ₅	3,9	4,1	3,9	3,9	3,8
F ⁻	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	-	-	0,3	-
T _g / °C	471	465	469	463	471
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1520, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120
T _{kb} / °C, t _{kb} / min	500, 30	480, 10	500, 30	500, 30	500, 30
T _c / °C, t _c / min	800, 30	800, 15	800, 30	810, 20	800, 30
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (40,9)	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅ (51,3)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (43,4)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (36,2)
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz (17,5), Li ₃ PO ₄ (6,3)	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz (0,2), Li ₃ PO ₄ (6,8)	Tiefquarz (4,4), Li ₃ PO ₄ (6,0),	Tiefquarz (20,7), Li ₃ PO ₄ (5,4)
σ _{Biax} /MPa	464			376	
CR-Wert	71,83			71,45	71,21
L*	94,15			89,46	93,90
a*	-0,45			0,48	-0,40
b*	3,44			13,22	3,92
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)					

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	6	7	8	9	10
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	72,3	72,6	70,1	73,0	75,6
Li ₂ O	12,0	11,7	11,3	11,4	10,2
K ₂ O	3,4	3,4	-	3,4	3,4
Rb ₂ O	-	-	6,5	-	-
MgO	4,4	4,4	4,2	4,4	4,3
CaO	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	2,8	2,8	2,2	2,8	2,7
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	-
CeO ₂	0,8	0,8	0,7	0,6	-
V ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1	-
P ₂ O ₅	3,9	3,8	4,5	3,8	3,8
F ⁻	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	0,3	0,3	0,3	0,4	-
T _g / °C	469	473	472	470	480
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120
T _{Kb} / °C, t _{Kb} / min	480, 60	520, 10	480, 120	470, 10	500, 30
T _c / °C, t _c / min	800, 30	820, 10	800, 10	780, 30	800, 30
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (42,7)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (39,0)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (30,0)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (38,4)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (32,7)
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz (10,2), Li ₃ PO ₄ (6,0)	Tiefquarz (12,1), Li ₃ PO ₄ (6,0)	Tiefquarz (7,1), Li ₃ PO ₄ (7,1)	Tiefquarz (14,8), Li ₃ PO ₄ (5,6)	Tiefquarz (24,2), Li ₃ PO ₄ (6,3)
σ _{Biax} /MPa	371	395	456	326	347
CR-Wert	69,27	68,94	77,14	68,63	71,28
L*	89,78	89,68	90,06	90,29	94,07
a*	0,34	0,18	-0,13	0,85	-0,46
b*	13,65	13,9	9,07	11,17	3,46
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)	10,8	11,3		11,5	

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	11	12	13	14	15
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	72,9	72,2	70,2	72,4	70,4
Li ₂ O	11,3	11,6	12,5	10,9	12,1
K ₂ O	2,1	3,4	3,3	3,4	3,1
Rb ₂ O	-	-	-	-	-
MgO	1,8	4,4	1,6	4,3	3,4
CaO	1,8	-	2,3	-	-
SrO	3,3	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	2,7	4,6	4,0	3,9	3,6
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	2,5
Er ₂ O ₃	-	-	0,2	0,2	0,1
CeO ₂	-	-	1,2	0,6	0,9
V ₂ O ₅	-	-	0,1	0,1	0,1
P ₂ O ₅	3,8	3,8	4,3	3,8	3,5
F ⁻	0,3	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	-	0,3	0,4	0,3
T _g / °C	453	477	464	472	462
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120
T _{Kb} / °C, t _{Kb} / min	460, 90	500, 30	500, 10	480, 40	540, 10
T _c / °C, t _c / min	800, 40	800, 30	800, 60	770, 60	790, 30
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (45,0)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (38,7)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (38,1)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (34,4)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (39,0)
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz (19,3), Li ₃ PO ₄ (2,8), Ca ₂ Sr ₃ (PO ₄) ₃ F (5,5)	Tiefquarz (13,4), Li ₃ PO ₄ (5,4)	Tiefquarz (9,4), Li ₃ PO ₄ (6,3)	Tiefquarz (17,4), Li ₃ PO ₄ (5,2)	Tiefquarz (9,9), Li ₃ PO ₄ (5,4)
σ _{Biax} /MPa	397		350	377	285
CR-Wert	70,06		64,56	69,01	70,84
L*	89,22		85,82	90,67	86,98
a*	0,50		2,6	1,95	1,80
b*	5,87		19,74	8,96	19,10
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)			10,6	10,8	

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	16	17	18	19	20
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	69,2	71,5	71,0	74,7	70,0
Li ₂ O	11,5	10,5	10,0	9,8	10,5
K ₂ O	3,2	3,3	3,3	3,3	3,2
Cs ₂ O	-	-	-	-	-
Rb ₂ O	-	-	-	-	-
MgO	3,1	3,5	3,8	4,3	3,8
CaO	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	3,1	2,8	3,0	2,9	3,8
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	3,4	-	-
Y ₂ O ₃	-	2,9	-	-	-
In ₂ O ₃	4,7	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
ZrO ₂	-	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	-	-
CeO ₂	1,0	0,6	1,2	0,8	0,5
MnO ₂	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	3,8
P ₂ O ₅	3,5	4,3	3,7	3,6	3,7
F ⁻	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
T _g / °C	483	477	478	467	482
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120
T _{Kb} / °C, t _{Kb} / min	550, 30	480, 10	500, 40	470, 60	500, 20
T _c / °C, t _c / min	770, 20	760, 10	760, 20	750, 30	760, 30
T _{press} / °C, t _{press} / °C				870, 25	
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (32,4)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (27,0)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (27,3)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (28,8)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (29,1)
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz (9,8), Li ₃ PO ₄ (4,9)	Tiefquarz (19,9), Li ₃ PO ₄ (6,0)	Tiefquarz (18,6), Li ₃ PO ₄ (5,1)	Tiefquarz (24,3), Li ₃ PO ₄ (3,8)	Tiefquarz (14,8), Li ₃ PO ₄ (4,4)
σ _{Biax} / MPa	299	290	320		367
CR-Wert	57,60	56,69	46,84	64,29	63,10
L*	85,77	90,49	84,38	90,6	89,91
a*	0,16	-0,50	0,05	0,38	1,70
b*	19,18	9,68	26,72	12,76	9,43
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)				12,8	

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	21	22	23	24	25
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	72,9	68,8	69,5	73,2	73,7
Li ₂ O	12,5	11,4	11,5	11,7	11,5
K ₂ O	3,5	3,3	3,3	0,8	3,3
Cs ₂ O	-	-	-	1,3	-
Rb ₂ O	-	-	-	1,3	-
MgO	4,4	3,2	1,1	2,9	-
CaO	-	-	1,5	-	-
SrO	-	-	2,4	-	3,6
ZnO	-	-	1,8	-	-
Al ₂ O ₃	2,8	3,2	2,7	2,7	2,5
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-
In ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	-	0,2	0,2	0,1	0,1
ZrO ₂	-	2,1	-	-	-
SnO ₂	-	2,6	-	-	-
CeO ₂	-	1,1	1,8	1,5	1,5
MnO ₂	-	-	-	0,1	-
V ₂ O ₅	-	0,1	0,2	0,2	0,1
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	3,9	3,6	3,7	3,8	3,3
F ⁻	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	0,4	0,3	0,4	0,4
T _g / °C	473	483	461	467	472
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120
T _{kb} / °C, t _{kb} / min	500, 30	490, 30	480, 30	500, 20	500, 70
T _c / °C, t _c / min	800, 30	770, 40	800, 10	820, 30	830, 40
T _{press} / °C, t _{press} / °C					
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (48,0)	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅ (37,3)
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz (6,5), Li ₃ PO ₄ (6,6)	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz (14,7), Li ₃ PO ₄ (2,1)
σ _{Biax} /MPa			487		
CR-Wert	74,98		53,15		
L*	94,16		79,74		
a*	-0,62		3,58		
b*	3,40		34,15		
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)					

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	26	27	28	29
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	73,0	74,8	68,9	75,8
Li ₂ O	11,7	13,3	12,2	10,5
K ₂ O	3,4	3,6	3,3	3,4
Cs ₂ O	-	-	-	-
Rb ₂ O	-	-	-	-
MgO	4,4	1,7	1,4	3,6
CaO	-	2,4	2,1	-
SrO	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	3,7	4,2	3,9	2,9
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-
In ₂ O ₃	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-
MnO ₂	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-
P ₂ O ₅	3,8	-	8,2	3,8
F ⁻	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	-	-	-
T _g / °C		457	471	469
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1500, 180	1500, 150	1500, 120
T _{Kb} / °C, t _{Kb} / min	500, 30	-	490, 10	500, 30
T _c / °C, t _c / min	800, 30	780, 10	800, 30	880, 1
T _{press} / °C, t _{press} / °C				
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (45,0)	Li ₂ SiO ₃ ,	Li ₂ Si ₂ O ₅ ,	Li ₂ Si ₂ O ₅ ,
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz (12,8), Li ₃ PO ₄ (6,0),	Tiefquarz, Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₃ PO ₄	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄
σ _{Biax} /MPa			320	
CR-Wert			67,66	76,6
L*			91,17	94
a*			0,08	-0,21
b*			4,69	2,55
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)				12,3

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	30	31	32	33	34
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	64,4	67,1	69,8	71,6	59,7
Li ₂ O	14,6	13,3	11,9	11,1	12,9
Na ₂ O	-	-	1,6	1,9	-
K ₂ O	3,3	3,3	-	-	3,2
Cs ₂ O	-	-	5,0	3,7	-
Rb ₂ O	-	-	-	-	-
MgO	-	-	3,9	3,2	0,2
CaO	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
ZnO	8,7	8,6	-	-	8,3
Al ₂ O ₃	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	-	-	0,1	0,1	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	0,8	1,5	-
GeO ₂	-	-	-	-	8,9
MnO ₂	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	0,1	0,1	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	6,3	5,0	3,8	3,7	4,2
F ⁻	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	-	0,3	0,4	-
T _g / °C	455	459	458	463	
T _s / °C, t _s / min	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1500, 120	1400, 120
T _{Kb} / °C, t _{Kb} / min	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30
T _c / °C, t _c / min	840, 30	850, 30	800, 30	800, 30	820, 30
T _{press} / °C, t _{press} / °C					
Hauptkristallphase (Gew.-%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ ,	Li ₂ Si ₂ O ₅ ,	Li ₂ Si ₂ O ₅ ,	Li ₂ Si ₂ O ₅ , (33,8)	Li ₂ Si ₂ O ₅ ,
weitere Kristallphasen (Gew.-%)	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄ , Cs _{0,809} AlSi ₅ O ₁₂	Tiefquarz, (15,6) Li ₃ PO ₄ , (5,8) Cs _{0,809} AlSi ₅ O ₁₂ (10,0)	Tiefquarz, Li ₃ PO ₄
σ _{Biax} /MPa	458	485	516	368	-
CR-Wert	90,90	86,57	73,4	73,54	-
L*	95,87	95,52	90,36	82,05	-
a*	-0,24	-0,24	0,32	4,63	-
b*	0,84	0,66	11,49	26,02	-
WAK / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (100-500°C)					

Patentansprüche

1. Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik, die Lithiumsilikat als Hauptkristallphase und Tiefquarz als weitere Kristallphase enthält.
2. Glaskeramik nach Anspruch 1, die 59,0 bis 79,0, bevorzugt 64,0 bis 78,0 und besonders bevorzugt 64,0 bis 76,0 Gew.% SiO₂ oder 68,0 bis 79,0, bevorzugt 69,0 bis 78,0 und besonders bevorzugt 70,0 bis 76,0 Gew.% SiO₂ enthält.
3. Glaskeramik nach Anspruch 1 oder 2, die 8,0 bis 15,0, bevorzugt 9,0 bis 14,0 und besonders bevorzugt 10,0 bis 13,5 Gew.% Li₂O enthält.
4. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die 0 bis 9,0, bevorzugt 2,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt 3,0 bis 5,0 Gew.-% P₂O₅ enthält.
5. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die 1,0 bis 8,0 und bevorzugt 2,0 bis 7,0 Gew.-% Oxid einwertiger Elemente Me^I₂O ausgewählt aus der Gruppe von K₂O, Na₂O, Rb₂O, Cs₂O und Mischungen davon enthält.
6. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die 0 bis 5,0, bevorzugt 1,0 bis 4,0 und besonders bevorzugt 2,0 bis 3,5 Gew.-% K₂O enthält
7. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die 1,0 bis 9,0, bevorzugt 2,0 bis 8,0 und besonders bevorzugt 3,0 bis 7,0 Gew.-% Oxid zweiwertiger Elemente Me^{II}O ausgewählt aus der Gruppe von CaO, MgO, SrO, ZnO und Mischungen davon enthält.
8. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die 1,0 bis 6,0, insbesondere 1,5 bis 6,0, bevorzugt 2,0 bis 5,5,

- 34 -

besonders bevorzugt 3,1 bis 5,5 und ganz besonders bevorzugt 3,4 bis 5,0 Gew.-% MgO enthält.

9. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die 0 bis 8,0, bevorzugt 1,0 bis 7,0 und besonders bevorzugt 2,0 bis 6,5 Gew.-% Oxid dreiwertiger Elemente $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ausgewählt aus der Gruppe von Al_2O_3 , B_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 und Mischungen davon enthält.
10. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die 1,0 bis 6,0 und bevorzugt 2,0 bis 5,0 Gew.-% Al_2O_3 enthält.
11. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die SiO_2 und Li_2O in einem Molverhältnis im Bereich von 2,2 bis 4,1, bevorzugt 2,2 bis 3,8 und besonders bevorzugt 2,2 bis 3,5 enthält.
12. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 11, die Lithiumdisilikat oder Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase und bevorzugt Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase enthält.
13. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% Lithiumdisilikat-Kristalle aufweist.
14. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die 0,2 bis 28 Gew.-% und bevorzugt 0,2 bis 25 Gew.-% Tiefquarz-Kristalle aufweist.
15. Ausgangsglas, das die Komponenten der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.

- 35 -

16. Ausgangsglas nach Anspruch 14, das Keime für die Kristallisation von Lithiummetasilikat, Lithiumdisilikat und/oder Tiefquarz enthält.
17. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder Ausgangsglas nach Anspruch 15 oder 16, wobei die Glaskeramik und das Ausgangsglas in Form von einem Pulver, einem Granulat, einem Rohling oder einer dentalen Restauration vorliegen.
18. Verfahren zu Herstellung der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem das Ausgangsglas gemäß Anspruch 15 oder 16 mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 700° bis 900°C unterzogen wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem
 - (a) das Ausgangsglas einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 600°C unterworfen wird, um Ausgangsglas mit Keimen zu bilden, und
 - (b) das Ausgangsglas mit Keimen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 700 bis 900°C unterworfen wird, um die Lithiumsilikat-Tiefquarz-Glaskeramik zu bilden.
20. Verwendung der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 17 oder des Ausgangsglases gemäß Anspruch 15, 16 oder 17 als Dentalmaterial, bevorzugt zur Beschichtung dentaler Restaurationen und besonders bevorzugt zur Herstellung dentaler Restaurationen.
21. Verwendung zur Herstellung dentaler Restaurationen nach Anspruch 20, wobei der Glaskeramik durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung die Form der gewünschten dentalen Restauration, insbesondere Brücke, Inlay, Onlay, Veneer, Abutment, Teilkrone, Krone oder Schale, gegeben wird.

22. Verfahren zur Herstellung einer dentalen Restauration, insbesondere Brücke, Inlay, Onlay, Veneer, Abutment, Teilkrone, Krone oder Schale, bei dem der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung, insbesondere im Rahmen eines CAD/CAM-Verfahrens, die Form der gewünschten dentalen Restauration gegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/069807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/087 C03C3/097 C03C10/04
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 626 935 A (GOTO NAOYUKI [JP] ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06) claim 22; examples 1-13 -----	1-19
X	EP 0 788 093 A1 (OHARA KK [JP]) 6 August 1997 (1997-08-06) claims 1,2; examples 1-10; table 6 -----	1-19
X	US 2008/248316 A1 (GOTO NAOYUKI [JP] ET AL) 9 October 2008 (2008-10-09) claims 1-11; examples A-L -----	1-19
X	US 2015/104655 A1 (KIM YONG SU [KR] ET AL) 16 April 2015 (2015-04-16) cited in the application paragraphs [0059], [0060]; claims 1-17; examples 1-14 -----	1-22
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 October 2016	Date of mailing of the international search report 03/11/2016
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Wrba, Jürgen
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/069807

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 868 634 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 6 May 2015 (2015-05-06) claims 1-23; examples 1-20 -----	1-22
X	WO 2013/053864 A2 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 18 April 2013 (2013-04-18) cited in the application claims 1-25; examples 1-17 -----	1-22
X,P	EP 3 050 856 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 3 August 2016 (2016-08-03) example 9 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/069807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5626935	A	06-05-1997	NONE
EP 0788093	A1	06-08-1997	CN 1167736 A 17-12-1997 DE 69721353 D1 05-06-2003 DE 69721353 T2 08-04-2004 EP 0788093 A1 06-08-1997 MY 115524 A 31-07-2003 SG 52914 A1 28-09-1998 US 5866489 A 02-02-1999 US 5985777 A 16-11-1999
US 2008248316	A1	09-10-2008	CN 101279818 A 08-10-2008 JP 4467597 B2 26-05-2010 JP 2008254984 A 23-10-2008 KR 20080090974 A 09-10-2008 SG 146601 A1 30-10-2008 US 2008248316 A1 09-10-2008
US 2015104655	A1	16-04-2015	EP 3059214 A1 24-08-2016 KR 20150043633 A 23-04-2015 US 2015104655 A1 16-04-2015 WO 2015056900 A1 23-04-2015
EP 2868634	A1	06-05-2015	CA 2926665 A1 14-05-2015 CN 105683110 A 15-06-2016 EP 2868634 A1 06-05-2015 KR 20160078995 A 05-07-2016 US 2016236971 A1 18-08-2016 WO 2015067643 A1 14-05-2015
WO 2013053864	A2	18-04-2013	CA 2851403 A1 18-04-2013 CN 103889391 A 25-06-2014 DE 112012004291 A5 07-08-2014 DK 2765974 T3 02-05-2016 EP 2765974 A2 20-08-2014 ES 2568249 T3 28-04-2016 JP 2015504399 A 12-02-2015 KR 20140077948 A 24-06-2014 RU 2014119360 A 20-11-2015 US 2014228196 A1 14-08-2014 US 2016075593 A1 17-03-2016 WO 2013053864 A2 18-04-2013
EP 3050856	A1	03-08-2016	EP 3050856 A1 03-08-2016 WO 2016120146 A1 04-08-2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C03C3/087 C03C3/097 C03C10/04
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C03C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 626 935 A (GOTO NAOYUKI [JP] ET AL) 6. Mai 1997 (1997-05-06) Anspruch 22; Beispiele 1-13 -----	1-19
X	EP 0 788 093 A1 (OHARA KK [JP]) 6. August 1997 (1997-08-06) Ansprüche 1,2; Beispiele 1-10; Tabelle 6 -----	1-19
X	US 2008/248316 A1 (GOTO NAOYUKI [JP] ET AL) 9. Oktober 2008 (2008-10-09) Ansprüche 1-11; Beispiele A-L -----	1-19
X	US 2015/104655 A1 (KIM YONG SU [KR] ET AL) 16. April 2015 (2015-04-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0059], [0060]; Ansprüche 1-17; Beispiele 1-14 -----	1-22
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2016

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wrba, Jürgen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 868 634 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 6. Mai 2015 (2015-05-06) Ansprüche 1-23; Beispiele 1-20 -----	1-22
X	WO 2013/053864 A2 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 18. April 2013 (2013-04-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-25; Beispiele 1-17 -----	1-22
X,P	EP 3 050 856 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 3. August 2016 (2016-08-03) Beispiel 9 -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/069807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5626935	A	06-05-1997	KEINE
EP 0788093	A1	06-08-1997	CN 1167736 A 17-12-1997 DE 69721353 D1 05-06-2003 DE 69721353 T2 08-04-2004 EP 0788093 A1 06-08-1997 MY 115524 A 31-07-2003 SG 52914 A1 28-09-1998 US 5866489 A 02-02-1999 US 5985777 A 16-11-1999
US 2008248316	A1	09-10-2008	CN 101279818 A 08-10-2008 JP 4467597 B2 26-05-2010 JP 2008254984 A 23-10-2008 KR 20080090974 A 09-10-2008 SG 146601 A1 30-10-2008 US 2008248316 A1 09-10-2008
US 2015104655	A1	16-04-2015	EP 3059214 A1 24-08-2016 KR 20150043633 A 23-04-2015 US 2015104655 A1 16-04-2015 WO 2015056900 A1 23-04-2015
EP 2868634	A1	06-05-2015	CA 2926665 A1 14-05-2015 CN 105683110 A 15-06-2016 EP 2868634 A1 06-05-2015 KR 20160078995 A 05-07-2016 US 2016236971 A1 18-08-2016 WO 2015067643 A1 14-05-2015
WO 2013053864	A2	18-04-2013	CA 2851403 A1 18-04-2013 CN 103889391 A 25-06-2014 DE 112012004291 A5 07-08-2014 DK 2765974 T3 02-05-2016 EP 2765974 A2 20-08-2014 ES 2568249 T3 28-04-2016 JP 2015504399 A 12-02-2015 KR 20140077948 A 24-06-2014 RU 2014119360 A 20-11-2015 US 2014228196 A1 14-08-2014 US 2016075593 A1 17-03-2016 WO 2013053864 A2 18-04-2013
EP 3050856	A1	03-08-2016	EP 3050856 A1 03-08-2016 WO 2016120146 A1 04-08-2016