



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월11일
(11) 등록번호 10-1968076
(24) 등록일자 2019년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/097 (2006.01) *A61C 13/00* (2017.01)
A61K 6/02 (2006.01) *A61K 6/027* (2006.01)
C03B 19/02 (2006.01) *C03B 32/02* (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01) *C03C 4/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C03C 3/097 (2013.01)
A61C 13/0022 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7030215
(22) 출원일자(국제) 2015년03월27일
심사청구일자 2017년06월14일
(85) 번역문제출일자 2016년10월27일
(65) 공개번호 10-2016-0138265
(43) 공개일자 2016년12월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/056675
(87) 국제공개번호 WO 2015/144866
국제공개일자 2015년10월01일

(30) 우선권주장
10 2014 104 401.0 2014년03월28일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌
US20050034631 A1*
US20120248642 A1*
WO2012175450 A1*
WO2013003213 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 리튬 실리케이트 유리 프리폼의 제조 방법 및 리튬 실리케이트 유리-세라믹 프리폼

(57) 요약

본 발명은 그룹 ZrO_2 , HfO_2 , 또는 이의 혼합물로부터 선택된 적어도 8 wt-%의 안정화제 출발 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리의 블랭크를 제조하는 방법에 관한 것이고,

상기 방법은

- 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 안정화제의 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu m \leq x \leq 1.5\mu m$ 인 단계,
- 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 시간 t_H 동안 보관하는 단계,
- 상기 균질화된 용융물을 몰드로 붓는 단계로서, 여기서, 상기 용융물은 상기 도가니로부터 배출 온도 T_{AB} 로 흘러나오고, $T_{AU} \geq T_{AB}$ 이고, 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A로 수행되는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

A61K 6/024 (2013.01)

A61K 6/0273 (2013.01)

C03B 19/02 (2013.01)

C03B 32/02 (2013.01)

C03C 10/0009 (2013.01)

C03C 10/0027 (2013.01)

C03C 4/0021 (2013.01)

Y02P 40/50 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 8 wt-%의, ZrO_2 , HfO_2 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크(blank)의 제조 방법으로서,

상기 방법은

- 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 단계,
- 상기 원료 물질을 도가니에서 $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ 인 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 $t_H \geq 1\text{h}$ 인 시간 t_H 동안 유지시키는 단계,
- 상기 균질화된 용융물을 몰드 새로 붓고, 여기서 상기 도가니로부터의 용융물의 배출 온도 T_{AB} 는 $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$ 에 따르고, $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ 이고, 여기서 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A 로 온도 T_M 까지 수행되고, $5\text{ K/sec} \leq A \leq 100\text{ K/sec}$ 이고, $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 1000^\circ\text{C}$ 인 단계

를 포함하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 사용되는 분말의 입자 크기가 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 이고/이거나 $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 몰드의 충전 동안, 상기 용융물이 온도 T_B 에서 유지되고, $1150^\circ\text{C} \leq T_B < T_{AB}$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 원료 물질로부터 생성된 용융물이, 온도 T_{AU} 에서 상기 몰드 내에서 시간 t_H 동안 유지되고, $2\text{ h} \leq t_H \leq 7\text{ h}$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도가니 내의 용융물이 대류 흐름에 의해 균질화되는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용융물이 상기 도가니의 배출 구역에서 온도 T_{AB} 까지 냉각되고, $1200^\circ\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 안정화제가 90 wt-% 초과의 ZrO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도가니에서 대류 흐름에 의한 상기 원료 물질의 용융 및 균질화 후, 상기 용융물을 상기 몰드 새로 직접적으로 붓는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 블랭크의 조성이 (중량%를 기준으로 하여)

SiO_2 46.0 내지 72.0

Li_2O 10.0 내지 25.0

ZrO_2 8.0 내지 20.0

Al_2O_3 0.1 내지 8.0

K_2O 0.1 내지 5.0

CeO_2 0.0 내지 4.0

B_2O_3 0.0 내지 4.0

Na_2O 0.0 내지 4.0

Tb_4O_7 0.0 내지 2.5

적어도 하나의 조핵제 1.0 내지 10.0,

및 적어도 하나의 첨가제 0.0 내지 4.0

이고,

여기서 상기 첨가제는 BaO , CaO , MgO , MnO , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 및 Y_2O_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 옥사이드이고,

총합이 100 wt-%인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 블랭크의 조성이 (중량%를 기준으로 하여)

SiO_2 58 내지 60

Li_2O 13.5 내지 20.5

ZrO_2 9.0 내지 12.5

P_2O_5 인 조핵제 3.0 내지 7.5

Al_2O_3 0.5 내지 6.0

K_2O 0.5 내지 3.5

CeO_2 0.5 내지 2.5

B_2O_3 0 내지 3

Na_2O 0 내지 3

Tb_4O_7 0 내지 1.5

이고,

총합이 100 wt-%인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 11

적어도 8 wt-%의, ZrO_2 , HfO_2 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크를 제조하는 방법을 포함하는, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법으로서, 상기 방법은

- 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu m \leq x \leq 1.5\mu m$ 인 단계,
- 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 시간 t_H 동안 유지시키는 단계,
- 상기 균질화된 용융물을 몰드 새로 붓는 단계로서, 여기서 상기 용융물로부터의 배출 온도는 T_{AB} 이고, $T_{AU} - Y = T_{AB}$ 이고, $150^\circ C \leq Y \leq 350^\circ C$ 이며, 여기서 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A로 수행되는 단계

를 포함하고,

상기 용융물을 상기 몰드 내에 충전하고 상기 몰드 내에서 냉각시킨 후, 상기 용융물에 온도 T_{W1} 에서 시간 t_{W1} 의 기간 동안 적어도 하나의 열 처리 W1를 적용하고, 여기서 $620^\circ C \leq T_{W1} \leq 800^\circ C$ 이고/이거나, $1 \text{ min} \leq t_{W1} \leq 200 \text{ min}$ 인, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 제1 열 처리 W1이 2 단계로 수행되고, 여기서 제1 단계에서 온도 T_{St1} 을 사용하고, $630^\circ C \leq T_{St1} \leq 690^\circ C$ 이고/이거나, 제2 단계에서 온도 T_{St2} 를 사용하고, $720^\circ C \leq T_{St2} \leq 780^\circ C$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 제1 열 처리 W1 후, 상기 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크에 온도 T_{W2} 에서 시간 t_{W2} 동안 제2 열 처리 W2를 적용하고, $800^\circ C \leq T_{W2} \leq 1040^\circ C$ 이고/이거나, $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 200 \text{ min}$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법.

청구항 14

치과용 물질로서 또는 치과용 물질의 성분으로서 사용되는, 제11항 또는 제12항의 방법에 의해 제조된 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크.

청구항 15

제11항 또는 제12항의 방법에 의해 제조된 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크로부터 제조된 치과용 제품.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 리튬 실리케이트 유리 블랭크가 9 내지 20 wt-%의 안정화제 조성을 갖는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, $600^\circ C \leq T_M \leq 650^\circ C$ 인, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 18

제5항에 있어서, 상기 용융물이 균질화 동안 상기 도가니에서 냉각되는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 19

제7항에 있어서, 상기 안정화제가 95 wt-% 초과의 ZrO_2 를 포함하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 안정화제가 97.5 wt-% 초과의 ZrO_2 를 포함하는, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 21

제9항에 있어서, 상기 조핵제가 P_2O_5 인, 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법.

청구항 22

제11항에 있어서, 상기 리튬 실리케이트 유리 블랭크가 9 내지 20 wt-%의 안정화제 조성을 갖는, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, $800^{\circ}C \leq T_{W2} \leq 900^{\circ}C$ 인, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법.

청구항 24

제13항에 있어서, $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 30 \text{ min}$ 인, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 적어도 8 wt-%, 바람직하게는 9 내지 20 wt-%의, 그룹 ZrO_2 , HfO_2 , 또는 이의 혼합물로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크(blank)를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 제조 방법, 및 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크의 용도 뿐만 아니라 치과용 제품으로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크는 치과용 보철의 분야에서 강도 및 생체적합성으로 인해 가치를 증명받았다. 리튬 실리케이트 블랭크가 리튬 메타실리케이트를 주요 결정성 상으로 포함하는 경우, 도구의 과도한 사용(wear) 없이 용이한 기계가공이 가능하다는 이점이 있다. 이어서 열 처리가 수행되는 경우, 제품이 리튬 디실리케이트 유리-세라믹으로 변환되는 동안, 높은 강도가 수득된다. 또한 우수한 광학 특성 및 양호한 화학적 안정성이 제공된다. 각 방법은 DE 197 50 794 A1, 또는 DE 103 36 913 B4에 개시되어 있다.

[0003]

그룹 지르코늄 옥사이드, 하프늄 옥사이드, 또는 이의 혼합물, 특히 지르코늄 옥사이드로부터 선택된 적어도 하나의 안정화제가 보통의 초기 성분인 리튬 카보네이트, 석영, 알루미늄 옥사이드 등의 형태의 출발 원료 물질에 첨가되는 경우, 강도가 증가되고 양호한 반투명에 도달할 수 있는 것으로 나타났다. 초기 조성물에서 안정화제의 중량%는 20% 만큼 높을 수 있다. 이러한 경우에, DE 10 2009 060 274 A1, 또는 WO 2012/175450 A1, WO 2012/175615 A1, WO 2013/053865 A2, 또는 EP 2 662 342 A1을 참조한다.

[0004]

그러나, 실행에서, 이러한 방법으로는 최종 결정화 후에 문제가 발생한다. 즉, 특히 상기 단계에서 리튬 디실리케이트가 주요 결정성 상으로서 리튬 실리케이트 유리에서 존재하는 경우, 안정화제, 특히 지르코늄 옥사이드(이는 이전 리튬 실리케이트의 유리 상에 완전히 용해되지만)가 재결정화된다.

발명의 내용

[0005]

본 발명의 목적 중 하나는, 특히 리튬 디실리케이트가 주요 결정성 상으로서 존재하는 경우, 안정화제가 임의의

후속적인 열 처리 동안 재결정화되지 않도록 보장하는 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 또 다른 목적은 부은(poured) 용융물이 산업적 규모에서 그리고 치과용 제품, 예를 들면, 압축된 펠릿에 대해 재생산 가능한 방식으로 성형될 수 있도록 또는 CAD/CAM-공정으로 기계가공될 블록으로 몰딩될 수 있도록 보장하는 것이다. 몰드 충전의 경우, 몰드 내에 용융물의 이른바 "슬로싱(sloshing)"을 방지하여 고형화된 블랭크의 목적하는 매끄러운 수평으로 연장된 표면을 수득할 수 없는 것을 피하도록 예방되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 상기 언급된 문제 중 적어도 하나를 해결하기 위해, 본 발명은 적어도 8 wt-%, 바람직하게는 9 내지 20 wt-%의, 그룹 ZrO_2 , HfO_2 , 또는 이의 혼합물로부터 선택된 안정화제를 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크를 제조하는 방법을 제공하고,

[0008] 상기 방법은

[0009] - 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 안정화제의 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 단계,

[0010] - 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 시간 t_H 동안 보관하는 단계,

[0011] - 상기 균질화된 용융물을 몰드로 붓는 단계로서, 여기서, 상기 용융물은 상기 도가니로부터 배출 온도 T_{AB} 로 흘러나오고, $T_{AU} \geq T_{AB}$ 이고, 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A로 수행되는 단계

[0012]를 포함한다.

[0013] 본 발명은 또한 적어도 8 wt-%, 바람직하게는 9 내지 20 wt-%의, 그룹 ZrO_2 , HfO_2 , 또는 이의 혼합물로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법을 특징으로 하고,

[0014] 상기 방법은

[0015] - 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 안정화제의 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 단계,

[0016] - 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 시간 t_H 동안 보관하는 단계,

[0017] - 상기 균질화된 용융물을 몰드로 붓는 단계로서, 여기서, 상기 용융물은 상기 도가니로부터 배출 온도 T_{AB} 로 흘러나오고, $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$ 이고, $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ 이고, $T_{AU} \geq 1400^\circ\text{C}$ 이고, 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A로 수행되는 단계

[0018]를 포함한다.

[0019] 본 발명에 따라서, 적어도 8 wt-%, 바람직하게는 9 내지 20 wt-%의, 그룹 ZrO_2 , HfO_2 , 또는 이의 혼합물로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법은:

[0020] - 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 안정화제의 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 단계,

[0021] - 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 시간 t_H 동안 보관하는 단계,

[0022] - 상기 균질화된 용융물을 몰드로 붓는 단계로서, 여기서, 상기 용융물은 상기 도가니로부터 배출 온도 T_{AB} 로 흘러나오고, $T_{AU} \geq T_{AB}$ 이고, 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A로 수행되고, 온도 T_M 의 온도까지 $5\text{ K/sec} \leq A \leq 100\text{ K/sec}$ 이고, $T_M \geq 600^\circ\text{C}$ 이고, 특히 $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$ 인 단계

- [0023] 를 포함한다.
- [0024] 본 발명은 또한 적어도 8 wt-%, 바람직하게는 9 내지 20 wt-%의, 그룹 ZrO₂, HfO₂, 또는 이의 혼합물로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법에 관한 것이고, 여기서, 상기 방법은:
- 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 안정화제의 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 단계,
- [0026] - 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ 이고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 $t_H \geq 1$ h인 시간 t_H 동안 보관하는 단계,
- [0027] - 상기 균질화된 용융물을 몰드로 붓는 단계로서, 여기서, 상기 용융물은 상기 도가니로부터 배출 온도 T_{AB} 로 흘러나오고, $T_{AU} \geq T_{AB}$ 이고, 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A로 수행되는 단계
- [0028] 를 포함한다.
- [0029] 본 발명은 특히 적어도 8 wt-%, 바람직하게는 9 내지 20 wt-%의, 그룹 ZrO₂, HfO₂, 또는 이의 혼합물로부터 선택된 안정화제 조성을 갖는 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 제조 방법에 관한 것이고, 상기 방법은
- 분말 형태의 안정화제를 포함하는 원료 물질을 혼합하는 단계로서, 여기서, 상기 안정화제의 분말의 입자 크기는 $d_{50} = x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 단계,
- [0031] - 상기 원료 물질을 도가니에서 온도 T_{AU} 에서 용융시키고, $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ 이고, 상기 용융물을 상기 도가니에서 $t_H \geq 1$ h인 시간 t_H 동안 보관하는 단계,
- [0032] - 상기 균질화된 용융물을 몰드로 붓는 단계로서, 여기서, 상기 용융물은 상기 도가니로부터 배출 온도 T_{AB} 로 흘러나오고, $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$ 이고, $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ 이고, $T_{AU} \geq 1400^\circ\text{C}$ 이고, 상기 몰드의 충전 및 상기 용융물의 몰드내 몰딩은 냉각 속도 A에서 수행되고, 온도 T_M 까지 $5\text{ K/sec} \leq A \leq 100\text{ K/sec}$ 이고, $600^\circ\text{C} \leq T_M$ 이고, 특히 $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$ 인 단계
- [0033] 를 포함한다.
- [0034] 놀랍게도, 분말 형태의 안정화제, 특히 지르코늄 옥사이드 분말은 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $1.5\mu\text{m}$ 의 입자 크기 d_{50} 을 갖는 경우, 지르코늄 옥사이드는 잘 녹고, 용액으로 남아있고, 다시 말해, 용융물을 도가니 내로 붓고, 냉각하고, 이어서, 1회 또는 수회 열 처리하여 적어도 리튬 디실리케이트 결정을 형성하는 경우에도, 무정형 상, 즉, 유리로 존재하는 것으로 나타났다. 동시에, 응집 문제가 일어나지 않는 이점이 있다.
- [0035] 용어 d_{50} , d_{10} , d_{90} 은 각각 입자의 50%, 및 10%, 및 90%는 입자 크기에 주어진 값보다 작은 입자 크기를 갖는다는 것을 의미한다.
- [0036] "슬로싱(sloshing)"을 피하기 위해, 유리 용융물이 배출 온도 T_{AB} 로 도가니로부터 유출되는 경우가 유리한 것으로 증명되었고, $1200^\circ\text{C} \leq T_{AB} \leq 1350^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $1250^\circ\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^\circ\text{C}$ 이다. 용융물이 몰드 내로 충전된 경우, 용융물은 온도 T_B 를 가져야 하고, $T_B = 1150^\circ\text{C}$ 보다 적지 않고, 어떠한 단점도 없이 용융물이 상기 도가니에서 냉각된 후 리튬 실리케이트 유리 블랭크의 최종 형상으로 관찰된다.
- [0037] 원료 물질이 용융되고 대류에 의해 균질화되는 온도에 대한 용융물 냉각은, 교반기와 같은 기계적인 보조 수단의 사용 없이, 용융물이 재생산 가능한 방식으로 몰드를 충전시키고 동시에 수평으로 연장된 표면을 수득할 수 있게 하는 점도를 갖는다는 이점을 제공한다. 가능하게는, 재결정화의 방지는 또한 5 K/sec 내지 100 K/sec 범위의 냉각 속도로 냉각되는 상기 도가니 중 용융물에 의해 지원되고, 이는 안정화제 물질에 대핚 핵 형성을 방지한다. 냉각 속도는 적어도 온도 $T_M \geq 600^\circ\text{C}$ 까지 이용가능하고, 특히 $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$ 이다.
- [0038] 후속적으로, 실온까지의 냉각은 보통의 방식으로 수행할 수 있다.
- [0039] 용융물의 균질화가 또한 중요하고, 여기서, 용융물을 온도 T_{AU} 에서 유지하는 것이 유리한 것으로 증명되었고, 이

는 적어도 1시간 동안, 특히 2 내지 7시간의 기간 동안 1500°C 내지 사용된 도가니 물질, 예를 들면, 백금 합금의 고온 강도 사이이다. 다중 용융은 불필요하다.

[0040] 이에 따라, 본 발명은 또한 원료 물질을 상기 도가니에서 특히 대류에 의해 용융 및 균질화 후, 용융물을 즉시 몰드 내로 붓는다는 것을 특징으로 한다.

[0041] 결과적으로, 본 발명은 바람직하게는 균질화에 대해 단점을 야기하지 않고 프럿을 생성하고 재용융시키는 것이 필수적이지 않다는 것을 특징으로 하고 이러한 점이 선행 기술과 다르다. 이에 따라, 선행 기술을 고려하여, 본 발명은 일반적으로 더 짧은 공정 기간 및/또는 블랭크의 더욱 비용-효율적인 제조를 제공한다.

[0042] 물론, 생성된 프럿을 재용융하는 것이 본 발명의 범위 내에 여전히 있다.

[0043] 또한 균질화 공정 동안 상기 도가니에서 대류에 의해 균질화된 용융물을 냉각하는 것이 가능하다. 이렇게 수행하면, 용융물은, 예를 들면, 2 내지 6시간의 제1 기간 동안 $1450^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1550^{\circ}\text{C}$ 의 온도 T_1 에서 유지하고, 이어서, 온도 $1200^{\circ}\text{C} \leq t_2 \leq 1300^{\circ}\text{C}$ 의 제2 기간 동안 시간 t_2 동안 유지할 수 있고, 이를 후속적으로 몰드를 충전하기 위해 붓는다.

[0044] 본 발명은 특히, 사용된 분말이 추가로 입자 크기 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 이고/이거나, $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 이고, 특히 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 이고, $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 이고, $0.3\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0045] 이를 부차적인 조건은 응집을 일으키지 않을 정도로 소량 입자 함량이 매우 낮다는 것을 보장한다. 큰 입자의 수를 제한하는 것은 또한 안정화제의 충분한 용해를 보장한다.

[0046] 특히 안정화제는 90 wt-% 초과의 ZrO_2 , 특히 95 wt-% 초과의 ZrO_2 , 바람직하게는 97.5 wt-% 초과의 ZrO_2 를 포함하도록 제공된다.

[0047] 바람직하게는, 상기 블랭크의 조성물은 하기 성분(중량%를 기준으로 한 데이터):

[0048] SiO_2 46.0 내지 72.0

[0049] Li_2O 10.0 내지 25.0

[0050] ZrO_2 8.0 내지 20.0

[0051] Al_2O_3 0.1 내지 8.0

[0052] K_2O 0.1 내지 5.0

[0053] CeO_2 0.0 내지 4.0

[0054] B_2O_3 0.0 내지 4.0

[0055] Na_2O 0.0 내지 4.0

[0056] Tb_4O_7 0.0 내지 2.5

[0057] P_2O_5 와 같은 적어도 하나의 조핵제 1.0 내지 10.0, 및

[0058] 적어도 하나의 첨가제 0.0 내지 4.0

[0059] 를 포함하고,

[0060] 총합은 100 wt-%이다.

[0061] 첨가제는 그룹 BaO , CaO , MgO , MnO , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Y_2O_3 으로부터 선택된 적어도 하나의 옥사이드일 수 있다.

[0062] 추가로, 본 발명은 상기 언급된 방법 단계에 따라서 리튬 실리케이트 유리 블랭크를 사용하여 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크를 제조하는 방법을 특징으로 하고, 여기서, 몰드 내로 부은 냉각된 용융물을 적어도 하나의

제1 열 처리 W1에 온도 T_{W1} 에서 시간 t_{W1} 의 기간 동안 적용하고, $620^{\circ}\text{C} \leq T_{W1} \leq 800^{\circ}\text{C}$ 이고, 특히 $650^{\circ}\text{C} \leq T_{W1} \leq 750^{\circ}\text{C}$ 이고/이거나, $1 \text{ min} \leq t_{W1} \leq 200 \text{ min}$ 이고, 바람직하게는 $10 \text{ min} \leq t_{W1} \leq 60 \text{ min}$ 이다.

[0063] 이러한 단계를 수행하여, 조핵제 및 리튬 메타실리케이트 결정을 형성한다.

[0064] 이러한 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크는 도구를 최소 사용하면서 용이하게 기계가공될 수 있다. 이러한 블랭크는 또한 목적하는 기하학으로 압축될 수 있다.

[0065] 특히 최종 결정화를 성취하기 위해, 특히 리튬 디실리케이트 결정을 형성하기 위해 및/또는 메타실리케이트 결정을 디실리케이트 결정으로 전환하기 위해, 제1 열 처리 W1 후에, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크에 제2 열 처리 W2를 온도 T_{W2} 에서 시간 t_{W2} 동안 수행하는 것을 제공하고, $800^{\circ}\text{C} \leq T_{W2} \leq 1040^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $800^{\circ}\text{C} \leq T_{W2} \leq 900^{\circ}\text{C}$ 이고/이거나, $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 200 \text{ min}$ 이고, 바람직하게는 $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 30 \text{ min}$ 이다.

[0066] 핵생성 및 예비결정화 및 최종 결정화 각각을 유도하는 열 처리 단계를 위해, 바람직하게는 하기 온도 값 및 가열 속도가 선택된다. 제1 열 처리에 관하여, 2 단계로 수행되는 것이 특히 제공되고, 여기서, 제1 단계에서, 온도는 640°C 내지 680°C 에서 유지되고, 제2 유지 단계에서 720°C 내지 780°C 에서 유지된다. 가열된 블랭크는 매 단계마다 소정의 시간 기간 동안 유지되고, 여기서, 제1 단계에서 시간 기간은 바람직하게는 35 내지 45분이고, 제2 단계에서 15 내지 25분이다.

[0067] 이러한 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크는 높은 반투명성 및 화학적 안정성을 나타낸다. 이들은 이의 강도를 특징으로 한다. 안정화제 물질, 특히 지르코늄 옥사이드의 침전은 발견되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 실리케이트 유리 블랭크는 치과용 물질 또는 치과용 물질의 성분으로서 특히 적합하고, 여기서, 가능한 적용은, 예를 들면, 인레이(inlays), 온레이(onlays), 브릿지(bridges), 베니어(veneers), 패싯(facets), 크라운(crowns), 부분 크라운(partial crowns), 어버트먼트(abutment) 형태의 성형 치과용 제품을 포함한다.

[0068] 특히, 리튬 실리케이트 유리-세라믹 블랭크는 CAD/CAM에 의해 기계가공되기가 매우 용이하고, 여기서, 추가의 열 처리 후, 매우 투명하고 고-강도의 제품이 제공되고, 이는 높은 화학적 안정성을 갖는다.

[0069] 본 발명의 추가의 상세한 설명, 이점 및 특성은 청구범위 및 자체 이점 및/또는 이의 조합에서 뿐만 아니라 하기 실시예에서부터 유도된다.

[0070] 원료 물질, 예를 들면, 리튬 카보네이트, 석영, 알루미늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드를, 가시적으로 균질한 혼합물이 존재할 때까지, 산업적 규모로 텁블 믹서를 이용하여 혼합하였다. 이렇게 수행하면, 총 5개의 혼합물이 생성되고, 이는 지르코늄 옥사이드의 입자 크기가 서로 상이하다.

[0071] 수행된 시험을 위한 시험편의 조성은 다음과 같았다(중량%를 기준으로 한 데이터):

[0072] SiO_2 58 내지 60

[0073] Li_2O 13.5 내지 20.5

[0074] ZrO_2 9.0 내지 12.5

[0075] P_2O_5 3.0 내지 7.5

[0076] Al_2O_3 0.5 내지 6.0

[0077] K_2O 0.5 내지 3.5

[0078] CeO_2 0.5 내지 2.5

[0079] B_2O_3 0 내지 3

[0080] Na_2O 0 내지 3

[0081] Tb_4O_7 0 내지 1.5

[0082] 실시예 1:

[0083] 입자 크기 d_{50} = 대략 $15\mu\text{m}$, d_{10} = $10.8\mu\text{m}$, d_{90} = $34.9\mu\text{m}$ 를 갖는 지르코늄 옥사이드 분말을 사용하였다.

[0084] 혼합물을 백금 합금으로 만들어진 고온 내성 도가니에서 1450°C 에서 2.25시간 동안 용융시켰다. 이어서, 용융물을 상기 도가니에서 냉각시키고, 처음에 1450°C 에서 30분 동안 유지하고, 이어서, 1250°C 에서 30분 동안 유지하였다. 후속적으로, 용융물을 압축된 펠릿 또는 기계가공되는 블록에 적합한 몰드 내로 부었다. 펠릿 및 블록 각각은 1cm^3 내지 2cm^3 의 용적을 가져야 한다. 냉각 속도는 600°C 까지 70 K/sec이었고, 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 무정형이고, 이에 따라, 반투명 유리를 수득하였다. 이어서, 블랭크를 결정화 소성시켰고, 여기서, 제1 열 처리 동안 블랭크를 660°C 에서 60분 동안 유지하고, 이어서, 제2 열 처리 동안, 850°C 에서 8분 동안 유지하였다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 유리-세라믹의 검사 동안, 단일 지르코늄 옥사이드 침전을 발견하였고, 이는 유리-세라믹을 불투명하게 만들었다.

[0085] 실시예 2:

[0086] 입자 크기 d_{50} = 대략 $0.7\mu\text{m}$, d_{10} = $0.2\mu\text{m}$, d_{90} = $2.2\mu\text{m}$ 를 갖는 지르코늄 옥사이드 분말을 사용하였다.

[0087] 혼합물을 백금 합금으로 만들어진 고온 내성 도가니에서 온도 $T = 1500^{\circ}\text{C}$ 에서 용융시키고, 이 온도에서 6시간 동안 유지시켰다. 후속적으로, 용융물을 압축된 펠릿 또는 기계가공되는 블록에 적합한 몰드 내로 부었다. 펠릿 및 블록 각각은 1cm^3 내지 2cm^3 의 용적을 가져야 한다. 냉각 속도는 600°C 까지 70 K/sec이었다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 무정형이고, 이에 따라, 반투명 유리를 수득하였다. 이어서, 블랭크를 결정화 소성시켰다. 핵생성 및/또는 예비결정화를 위해 유리를 처음에 2 K/min의 가열 속도로 실온에서 660°C 로 가열하고, 이 온도에서 40분 동안 유지시켰다. 이어서, 추가로 10 K/min의 가열 속도로 750°C 까지 가열시켰다. 이러한 온도를 20분 동안 유지하였다. 후속적으로 850°C 의 온도에서 8분 동안 최종 결정화하였다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 유리-세라믹의 검사 동안 지르코늄 옥사이드 침전이 없음을 발견하였다.

[0088] 실시예 3:

[0089] 입자 크기 d_{50} = 대략 $0.7\mu\text{m}$, d_{10} = $0.2\mu\text{m}$, d_{90} = $2.2\mu\text{m}$ 를 갖는 지르코늄 옥사이드 분말을 사용하였다.

[0090] 혼합물을 백금 합금으로 만들어진 고온 내성 도가니에서 1500°C 에서 6시간 동안 용융하였다. 이어서, 용융물을 상기 도가니에서 냉각시키고, 1250°C 에서 30분 동안 유지하였다. 후속적으로, 용융물을 압축된 펠릿 또는 기계가공되는 블록에 적합한 몰드 내로 부었다. 펠릿 및 블록 각각은 1cm^3 내지 2cm^3 의 용적을 가져야 한다. 냉각 속도는 600°C 까지 70 K/sec이었다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 무정형이고, 이에 따라, 반투명 유리를 수득하였다. 이어서, 블랭크를 결정화 소성시켰다. 핵생성 및/또는 예비결정화를 위해 유리를 처음에 실온에서 660°C 까지 2 K/min의 가열 속도로 가열하고, 이 온도에서 40분 동안 유지하였다. 후속적으로, 추가로 750°C 까지 10 K/min의 가열 속도로 가열하였다. 이러한 온도를 20분 동안 유지하였다. 후속적으로, 850°C 의 온도에서 8분 동안 최종 결정화하였다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 유리-세라믹의 검사 동안, 지르코늄 옥사이드 침전 없음을 발견하였다.

[0091] 실시예 4:

[0092] 입자 크기 d_{50} = 대략 $0.7\mu\text{m}$, d_{10} = $0.2\mu\text{m}$, d_{90} = $2.2\mu\text{m}$ 인 지르코늄 옥사이드 분말을 사용하였다.

[0093] 혼합물을 백금 합금으로 만들어진 고온 내성 도가니에서 1500°C 에서 6시간에서 용융시켰다. 이어서, 용융물을 냉각시키고, 상기 도가니에서 1200°C 에서 30분 동안 유지시켰다. 후속적으로, 용융물을 압축된 펠릿 또는 기계가공되는 블록에 적합한 몰드 내로 부었다. 펠릿 및 블록 각각은 1cm^3 내지 2cm^3 의 용적을 가져야 한다. 냉각 속도는 600°C 까지 70 K/sec였다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 무정형이고, 이에 따라, 반투명 유리를 수득하였다. 이어서, 블랭크를 결정화 소성시켰다. 이렇게 수행하면, 유리를 처음에 실온에서 660°C 까지 2 K/min의 가열 속도로 가열하고, 이 온도에서 40분 동안 유지하였다. 후속적으로, 추가로 750°C 로 10 K/min의 가열 속도로 가열하였다. 이러한 온도를 20분 동안 유지하였다. 후속적으로, 850°C 의 온도에서 8분 동안 최종 결정화하였다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 유리-세라믹의 검사 동안, 단일 지르코늄 옥사이드 침전을 발견하였고, 이는 유리-세라믹을 불투명하게 만들었다.

[0094] 실시예 5:

[0095] 입자 크기 d_{50} = 대략 $5\mu\text{m}$, d_{10} = $0.3\mu\text{m}$, d_{90} = $5.8\mu\text{m}$ 를 갖는 지르코늄 옥사이드 분말을 사용하였다.

[0096] 혼합물을 백금 합금으로 만들어진 고온 내성 도가니에서 1500°C 에서 4시간 동안 용융시켰다. 이어서, 용융물을

상기 도가니에서 냉각시키고, 1450°C에서 1시간 동안 유지하였다. 후속적으로, 용융물을 압축된 펠릿 또는 기계가공되는 블록에 적합한 몰드 새로 부었다. 펠릿 및 블록은 1cm³ 내지 2cm³의 용적을 가져야 한다. 냉각 속도는 600°C까지 70 K/sec이었다. 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 무정형이고, 이에 따라, 반투명 유리를 수득하였다. 블랭크를 620°C에서 60분 동안 유지하고(예비결정화), 이어서, 제2 열 처리 동안, 850°C에서 8분 동안 유지하였다(최종 결정화). 이어서, 실온까지 냉각시켰다. 유리-세라믹의 검사 동안, 지르코늄 옥사이드의 다수의 소량 침전이 발견되었고, 이는 유리-세라믹을 불투명하게 만들었다.

[0097]

상기 언급된 실시예에 따라서, $d_{50} = 0.7\mu\text{m}$ 의 입자 크기, 1500°C의 용융 온도를 갖는 지르코늄 옥사이드 분말 및 용융 온도 보다 낮은 배출 온도를 사용하여, 유리-세라믹체를 제조할 수 있고, 여기서, 지르코늄 침전은 발견될 수 없다. 유리-세라믹체는 높은 반투명이다. 화학적 및 기계적 시험은 높은 내구성 및 강도를 나타내었다.