



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013114423/03, 22.06.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.06.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
02.11.2010 DE 102010050275.8

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2014 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.12.2016 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 2002010063 A1, 24.01.2002. US  
6176887 B1, 23.01.2001. RU 2144814 C1,  
27.01.2000. EP 690031 A1, 03.01.1996. WO  
2000034196 A2, 15.06.2000.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 03.06.2013(86) Заявка РСТ:  
EP 2011/003091 (22.06.2011)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/059143 (10.05.2012)Адрес для переписки:  
190000, Санкт-Петербург, ВОХ-1125,  
"ПАТЕНТИКА"

(72) Автор(ы):

ДУРШАНГ Бернхард (DE),  
ПРОБСТ Йорн (DE),  
ТИЛЬ Норберт (DE),  
ГЁДИКЕР Михаэль (DE),  
ФОЛМАНН Маркус (DE),  
ШУССЕР Удо (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ФРАУНХОФЕР-ГЕЗЕЛЬШАФТ ЦУР  
ФЁРДЕРУНГ ДЕР АНГЕВАНДТЕН  
ФОРШУНГ Е.В. (DE),  
ВИТА ЦАНФАБРИК Х. РАУТЕР ГМБХ  
УНД КО. КГ (DE),  
ДЕГУДЕНТ ГМБХ (DE)(54) ЛИТИЕВО-СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА ИЛИ СТЕКЛОКЕРАМИКА, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к стеклокерамике на основе метасиликата лития. Технический результат изобретения заключается в повышении прочности, химической устойчивости стеклокерамики. Литиево-силикатное стекло или

стеклокерамика имеют следующий состав, масс. %:  
SiO<sub>2</sub> 50-75, Li<sub>2</sub>O 10-25, ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> 5-30, K<sub>2</sub>O 0-8,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-8, добавки 0-15. 4 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 ил.,  
5 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 604 601** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

*C03C* 10/04 (2006.01)

*C03C* 3/085 (2006.01)

*A61K* 6/027 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013114423/03, 22.06.2011

(24) Effective date for property rights:  
22.06.2011

Priority:

(30) Convention priority:  
02.11.2010 DE 102010050275.8

(43) Application published: 10.12.2014 Bull. № 34

(45) Date of publication: 10.12.2016 Bull. № 34

(85) Commencement of national phase: 03.06.2013

(86) PCT application:  
EP 2011/003091 (22.06.2011)

(87) PCT publication:  
WO 2012/059143 (10.05.2012)

Mail address:  
190000, Sankt-Peterburg, BOX-1125,  
"PATENTIKA"

(72) Inventor(s):

**DURSHANG Bernkhard (DE),  
PROBST Jorn (DE),  
TIL Norbert (DE),  
GEDIKER Mikhael (DE),  
FOLMANN Markus (DE),  
SHUSSER Udo (DE)**

(73) Proprietor(s):

**FRAUNKHOFER-GEZELSHAFT TSUR  
FERDERUNG DER ANGEVANDTEN  
FORSHUNG E.V. (DE),  
VITA TSANFABRIK KH. RAUTER GMBKH  
UND KO. KG (DE),  
DEGUDENT GMBKH (DE)**

(54) **LITHIUM SILICATE GLASS OR GLASS CERAMICS, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to glass ceramics based on lithium metasilicate. Lithium silicate glass or glass ceramics have the following composition, wt%: SiO<sub>2</sub> 50-75, Li<sub>2</sub>O 10-25, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> 5-30, K<sub>2</sub>O 0-

8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-8, additives 0-15.

EFFECT: technical result is improvement of strength, chemical resistance of glass ceramics.

16 cl, 3 dwg, 5 tbl

Изобретение относится к стеклокерамике на основе системы метасиликата лития ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )), которая поддается простой механической обработке на промежуточной стадии кристаллизации и по завершении кристаллизации представляет собой высокопрочную, высокопрозрачную и химически стабильную стеклокерамику.

Среди систем оксид лития-диоксид кремния стеклокерамика на основе дисиликата лития ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )) хорошо известна в литературе, и несколько патентов основаны на применении указанной стеклокерамической системы. Например, в европейском патенте EP-B-536479 описана самоглазирующаяся стеклокерамика на основе дисиликата лития для получения посуды, а в европейском патенте EP-B-536572 описана стеклокерамика на основе дисиликата лития, которую можно применять путем рассеивания на ее поверхности мелкодисперсных цветных стекол в качестве элементов облицовки при строительстве.

Основной областью применения запатентованной стеклокерамики на основе дисиликата лития является стоматология. Система на основе дисиликата лития очень хорошо подходит для получения стеклокерамики, поддающейся обработке при помощи технологии CAD/CAM, так как в этом случае кристаллизация проходит в фазе метасиликата лития (см. S.D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass", Ind. Eng. Chem., 45, 115-118 (1993) и S.D. Stookey: "Photosensitively Opacifiable Glass" патент США №2684911А (1954)). Указанная стеклокерамика на основе метасиликата лития имеет настолько низкую прочность на указанной промежуточной стадии, что легко поддается обработке при помощи технологии CAD/CAM (М.-Р. Borom, А.М. Turkalo, R.H. Doremus: "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics", J. Am. Ceram. Soc, 58, No. 9-10, 385 - 391 (1975) и М. - Р. Borom, А.М. Turkalo, R.H. Doremus: "Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken" (Method for the production of glass ceramics) Патент ФРГ №2451121 А (1974)). Только путем последующего преобразования с образованием дисиликата лития на второй стадии кристаллизации получают стоматологические материалы с высокой прочностью.

Этот принцип используется для получения, во-первых, стеклокерамики в двухстадийном процессе кристаллизации, при этом указанная стеклокерамика легко поддается механической обработке, например, при помощи CAD/CAM, и для последующей обработки полученной стеклокерамики на второй стадии кристаллизации для получения стоматологической стеклокерамики. Этот способ подходит для применения для пломбирования зубов при помощи так называемого кабинетного способа. В этом способе индивидуально разработанную коронку/накладку/ вкладку вырезают из стеклокерамического блока после первой стадии кристаллизации при помощи CAD/CAM, а для стоматологического применения указанную коронку/накладку/ вкладку обрабатывают на второй стадии кристаллизации в специальной печи и применяют непосредственно во время первого и единственного посещения дантиста (заявка на патент Германии №10/2005/028637). Также стоматолог может проводить прессование или механическую обработку и последующую персональную или индивидуальную подгонку с применением подходящих слепочных материалов или многослойной керамики.

С учетом вышеуказанного задачей настоящего изобретения являлось обеспечение стеклокерамики с улучшенной прочностью, а также с улучшенной прозрачностью и химической устойчивостью.

Эта задача решена при помощи литиево-силикатных стекол или стеклокерамики, обладающих признаками, приведенными в пункте 1 формулы изобретения, способа получения пломбировочного материала, обладающего признаками, приведенными в

пункте 17 формулы изобретения, и формованного пломбировочного материала по п.20. Применение литиево-силикатных стекол или стеклокерамики описано в п.19. Дополнительные зависимые пункты формулы изобретения раскрывают преимущественные варианты реализации.

5 В рамках настоящего изобретения разработаны стеклянные композиции на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ , которая содержит метасиликат лития в качестве единственной или основной кристаллической фазы (>50%). В этом случае оксид циркония выступает в качестве стабилизатора остаточной стеклофазы и может быть полностью или частично заменен на оксиды гафния, германия, церия, лантана, иттрия, титана и цинка.

10 Неожиданно было показано, что в этой системе может быть получена стеклокерамика на основе метасиликата лития, обладающая превосходной прочностью, исключительной прозрачностью и очень хорошей химической устойчивостью.

В дополнение, было показано, что в стекло можно вводить до 20% по массе  $\text{ZrO}_2$  или других стабилизаторов в отсутствие значительного влияния на структуру. Вопреки  
15 всем ожиданиям,  $\text{ZrO}_2$  или другие стабилизаторы не кристаллизуются в виде отдельной кристаллической фазы, но полностью или преимущественно остаются в аморфной остаточной стеклофазе. Вследствие высокого содержания  $\text{ZrO}_2$  или других стабилизаторов существенно увеличивается механическая и химическая устойчивость  
20 аморфной фазы, что также приводит к улучшению свойств стеклокерамики в целом (кристаллической(их) фазы(фаз) и остаточной стеклофазы), таких как, например, конечная прочность и растворимость в кислотах.

Способ также подходит для двухстадийного процесса получения из исходного стекла, частичной кристаллизации метасиликата лития на первой стадии обработки, которая  
25 обеспечивает легкое проведение CAD/CAM обработки. На второй стадии обработки увеличивают долю кристаллической фазы (главным образом, метасиликата лития), что приводит к получению высоких значений прочности. Наиболее важной причиной неожиданно высокой прочности системы на основе метасиликата лития считают высокое содержание оксида циркония или других стабилизаторов (>8 МА).

30 Высокая прозрачность достигается за счет небольшого размера кристаллитов в стеклокерамике. Кроме того, хорошая химическая стабильность достигается за счет высокого содержания оксида циркония в стеклофазе и повышенного содержания  $\text{SiO}_2$  в остаточной стеклофазе по сравнению со стеклокерамикой на основе дисиликата лития (дисиликат лития = метасиликат лития +  $\text{SiO}_2$ ).

35 Согласно настоящему изобретению предложены литиево-силикатные стекла или стеклокерамика со следующим составом:

от 50 до 75 масс.%  $\text{SiO}_2$ ,

от 10 до 25 масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ,

40 от 5 до 30 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из оксидов Zr, Hf, Ge, La, Y, Ce, Ti, Zn или их смесей,

от 0 до 8 масс.%  $\text{K}_2\text{O}$  и/или  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

от 0 до 8 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

от 0 до 15 масс.% добавок.

45 Предпочтительно стекла или стеклокерамика имеют следующий состав:

от 50 до 75 масс.%  $\text{SiO}_2$ ,

от 10 до 25 масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ,

от 5 до 30 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $ZrO_2$  и/или  $HfO_2$ ,

от 0 до 8 масс.%  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,

5 от 0 до 8 масс.%  $Al_2O_3$  и

от 0 до 15 масс.% добавок.

Более предпочтительно, стекла или стеклокерамика имеют следующий состав:

от 50 до 70 масс.%  $SiO_2$ ,

от 15 до 22 масс.%  $Li_2O$ ,

10 от 8 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из оксидов Zr, Hf, Ge, La, Y, Ce, Ti, Zr или их смесей,

от 0,1 до 4 масс.%  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,

от 0,1 до 4 масс.%  $Al_2O_3$  и

15 от 2 до 8 масс.% добавок.

В предпочтительном варианте реализации стекла или стеклокерамика имеют следующий состав:

от 50 до 70 масс.%  $SiO_2$ ,

от 15 до 22 масс.%  $Li_2O$ ,

20 от 8 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $ZrO_2$  и/или  $HfO_2$ ,

от 0,1 до 4 масс.%  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,

от 0,1 до 4 масс.%  $Al_2O_3$  и

25 от 2 до 8 масс.% добавок.

В дополнительном предпочтительном варианте реализации стекла или стеклокерамика имеют следующий состав:

от 50 до 64 масс.%  $SiO_2$ ,

от 17 до 20 масс.%  $Li_2O$ ,

30 от 8 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $ZrO_2$  и/или  $HfO_2$ ,

от 1 до 3 масс.%  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,

от 1 до 3 масс.%  $Al_2O_3$

35 и от 4 до 6 масс.% добавок.

В дополнительном предпочтительном варианте реализации стекла или стеклокерамика имеют следующий состав:

от 55 до 64 масс.%  $SiO_2$ ,

40 от 10 до 20 масс.%  $Li_2O$ ,

от 8 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  или их смесей,

от 0 до 5 масс.%  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,

45 от 0,1 до 5 масс.%  $Al_2O_3$  и также от 0 до 10 масс.% добавок.

В дополнительном предпочтительном варианте реализации стекла или стеклокерамика имеют следующий состав:

от 55 до 60 масс.%  $SiO_2$ ,

от 10 до 20 масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  
 от 8 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$   
 или их смесей,  
 от 0 до 5 масс.%  $\text{K}_2\text{O}$  и/или  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 от 0,1 до 5 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и также от 0 до 10 масс.% добавок.

Кроме того, стекло или стеклокерамика со следующим составом являются предпочтительными:

от 55 до 64 масс.%  $\text{SiO}_2$ ,  
 от 10 до 20 масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  
 от 10 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$   
 или их смесей,  
 от 0 до 5 масс.%  $\text{K}_2\text{O}$  и/или  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 от 0,1 до 5 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и также  
 от 0 до 10 масс.% добавок.

Дополнительная предпочтительная композиция содержит

от 55 до 60 масс.%  $\text{SiO}_2$ ,  
 от 10 до 20 масс.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  
 от 10 до 20 масс.% стабилизатора, выбранного из группы, состоящей из  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$   
 или их смесей,  
 от 0 до 5 масс.%  $\text{K}_2\text{O}$  и/или  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 от 0,1 до 5 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и также  
 от 0 до 10 масс.% добавок.

Стабилизатор предпочтительно представляет собой  $\text{ZrO}_2$  и/или  $\text{HfO}_2$ .

Предпочтительно стабилизатор находится по существу только в аморфном состоянии.

В состав стекла или стеклокерамики могут входить в качестве добавок компоненты, выбранные из группы, состоящей из нуклеирующих агентов, флуоресцентных агентов, красителей, в частности оксидов для окрашивания стекла, красящих пигментов и их смесей.

У всех стекол и стеклокерамики некоторые компоненты влияют на некоторые свойства стекол и стеклокерамики. Например, оксид титана может выступать в качестве нуклеирующего агента и красителя. Большинство оксидов редкоземельных металлов влияют на цвет и флуоресценцию. Некоторые компоненты могут одновременно быть аморфными, входить в состав кристаллических фаз и образовывать свои собственные кристаллические фазы.

Нуклеирующие агенты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из оксида фосфора, оксида титана, оксида олова, их смесей, а также благородных металлов, и предпочтительно содержатся в количестве от 1 до 10 масс.%, более предпочтительно от 2 до 8 масс.%, наиболее предпочтительно от 4 до 8 масс.%.

Флуоресцентные агенты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из оксидов висмута, редкоземельных элементов, таких как неодим, празеодим, самарий, эрбий и европий, и их смесей, и предпочтительно содержатся в количестве от 0,1 до 5 масс.%, более предпочтительно от 0,5 до 4 масс.%, наиболее предпочтительно от 1 до 3 масс.%.

Оксиды для окрашивания стекла предпочтительно выбраны из группы, состоящей из оксидов железа, титана, церия, меди, хрома, кобальта, никеля, марганца, селена, серебра, индия, золота, ванадия, редкоземельных элементов, таких как неодим,

празеодим, самарий, европий, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттрий, и их смесей, и предпочтительно содержатся в количестве от 0,1 до 6 масс.%, более предпочтительно от 0,5 до 5 масс.%, наиболее предпочтительно от 1 до 4 масс.%.

Красящие пигменты могут представлять собой допированные шпинели и содержатся  
5 предпочтительно в количестве от 0,1 до 6 масс.%, более предпочтительно от 0,5 до 5 масс.%, наиболее предпочтительно от 1 до 4 масс.%.

Другие добавки предпочтительно выбраны из группы, состоящей из оксида бора, оксида фосфора, фтора, оксида натрия, оксида бария, оксида стронция, оксида магния, оксида цинка, оксида кальция, оксида иттрия, оксида титана, оксида ниобия, оксида  
10 тантала, оксида лантана и их смесей, и предпочтительно содержатся в количестве от 0,1 до 5 масс.%.

Также согласно настоящему изобретению предложен способ получения вышеописанных литиево-силикатных стекол или стеклокерамики, а также способ получения пломбировочного материала, содержащего вышеописанные литиево-  
15 силикатное стекло или стеклокерамику, где

а) в качестве исходного материала предложено стекло, которое содержит компоненты стеклокерамики,

б) стекло подвергают первой термообработке для получения стеклокерамики, которая содержит метасиликат лития в виде единственной или основной кристаллической фазы,

20 с) стеклокерамику, полученную на стадии б), подвергают второй термообработке, где из стеклофазы выделяется дополнительное количество метасиликата. Метасиликат лития содержится в виде основной кристаллической фазы.

Первую термообработку, таким образом, предпочтительно проводят при температуре от 620°C до 950°C в течение периода времени, равного от 1 до 200 минут. Особенно  
25 предпочтительным является проведение первой термообработки при температуре от 650°C до 750°C в течение периода времени, равного от 10 до 60 минут.

Дополнительную кристаллизацию метасиликата лития проводят предпочтительно при температуре от 800°C до 1040°C в течение периода времени, составляющего от 5 до 200 минут, особенно предпочтительно при температуре от 800°C до 870°C в течение  
30 периода времени, составляющего от 5 до 30 минут.

Литиево-силикатные стекла или стеклокерамику согласно настоящему изобретению применяют в качестве стоматологического материала или компонента стоматологического материала.

Согласно настоящему изобретению также предложен формованный  
35 стоматологический продукт, который содержит описанное ранее литиево-силикатное стекло или литиево-силикатная стеклокерамика. Формованные стоматологические продукты, таким образом, в частности, имеют форму вкладки, накладки, моста, абатмента, облицовочной поверхности зуба, винира, фасетки, коронки, неполной коронки, каркаса протеза или основы коронки.

40 Дополнительными аспектами настоящего изобретения являются литиево-силикатные стекла или стеклокерамика, имеющие следующий состав:

## Композиция 1

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	0 to 15 wt-%

## Композиция 2

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 5

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 17 до 20 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 6

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 8 до 20 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 7

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 10 до 15 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 8

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0,1 до 5 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 3

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 60 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 4

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 15 до 22 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 11

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 1 до 3 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 12

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 1 до 10 масс.%

## Композиция 13

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 2 до 8 масс.%

## Композиция 14

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 4 до 6 масс.%



## Композиция 9

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 1 до 3 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 10

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0,1 до 5 масс.%
добавки	от 0 до 15 масс.%

## Композиция 17

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 4 до 6 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 9 масс.%

## Композиция 18

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 19

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 15 до 22 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 15

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 16

SiO <sub>2</sub>	от 50 до 75 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 2 до 8 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 7 масс.%

## Композиция 22

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 8 до 15 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 23

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0,1 до 5 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 24

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 8 до 20 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 1 до 3 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 20

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 17 до 20 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 5 до 30 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 21

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 8 до 20 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0 до 8 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 25

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 8 до 20 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 0,1 до 5 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

## Композиция 26

SiO <sub>2</sub>	от 55 до 64 масс.%
Li <sub>2</sub> O	от 10 до 25 масс.%
ZrO <sub>2</sub>	от 8 до 20 масс.%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	от 1 до 10 масс.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0 до 8 масс.%
K <sub>2</sub> O	от 1 до 3 масс.%
добавки	от 0 до 5 масс.%

Объект изобретения более подробно обсуждается в приведенных ниже фигурах и примерах, которые не ограничивают указанный объект изобретения.

На Фиг.1 приведена микрофотография стеклокерамики, известной в уровне техники, полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

На Фиг.2 приведена микрофотография стеклокерамики согласно настоящему изобретению, полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

На Фиг.3 приведена микрофотография стеклокерамики с низким содержанием стабилизатора, полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

На фигурах можно увидеть, что стеклокерамика согласно настоящему изобретению имеет значительно лучшие результаты по сравнению со стеклокерамикой, известной в уровне техники, изображенной на Фиг.1, выражающиеся в более высокой прозрачности.

Стеклокерамика, изображенная на Фиг.3, имеет более низкое содержание стабилизатора (4 масс.%), и на микрофотографии виден ряд белых пятен стабилизатора (ZrO<sub>2</sub>), что приводит к получению непрозрачной керамики, применение которой нежелательно в области стоматологии.

## Пример 1

В Таблице 1 отмечены примерные композиции, из которых можно получать метасиликатную стеклокерамику с высоким содержанием оксида циркония для стоматологического применения.

Таблица 1

(данные приведены в масс.%)						
	G1	G2	G3	G4	G5	G6
SiO <sub>2</sub>	63,5	63,5	59,0	59,0	63,5	63,5
Li <sub>2</sub> O	12,9	13,9	18,0	19,0	12,9	12,9
ZrO <sub>2</sub>	10,0	9,0	12,0	12,0	12,3	11,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	5,1	4,5	4,5	3,9	4,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,5	4,5	3,5	3,5	3,7	4,2
K <sub>2</sub> O	4,4	4,0	3,0	2,0	3,6	4,0

Стекла плавят при 1500°C и выливают в металлические формы для получения блоков. Снимают внутреннее напряжение в блоках в печи при 560°C и медленно охлаждают. Для изучения свойств стеклянные блоки разделяют и подвергают обработке для первой кристаллизации. Для этого стекла выдерживали в течение периода времени, равного от 10 до 120 минут, при 600°C-750°C. В результате получали стеклокерамику с прочностью, составляющей от 150 МПа до 220 МПа (определяли в соответствии с DIN ISO 6872). В этом случае метасиликат лития образовывал единственную кристаллическую фазу. Можно очень легко проводить обработку стеклокерамики, находящейся в указанном состоянии, при помощи способов CAD/CAM.

Проводили вторую кратковременную кристаллизацию при 800°C-950°C в течение периода времени, составляющего от 3 до 15 минут, в результате чего прочность повышалась до 300 МПа - 450 МПа (измеряли в соответствии с DIN ISO 6872). В дополнение к фазе метасиликата лития может образовываться дополнительная кристаллическая фаза, содержащая оксид циркония. Также возможна незначительная конверсия метасиликата лития в дисиликат лития. Однозначно основной кристаллической фазой остается фаза метасиликата лития.

В Таблице 2 изображены условия кристаллизации конкретных стекол, а также получаемые кристаллические фазы и значения прочности.

Таблица 2						
Стекло	G1	G2	G3	G4	G5	G6
1. Кристаллизация	680°C 10 мин	700°C 40 мин	690° 120 мин	620°C 120 мин	680°C 20 мин	700°C 20 мин
2. Кристаллизация	820°C 15 мин	850°C 10 мин	870°C 10 мин	880°C 8 мин	830°C 15 мин	830°C 10 мин
Кристаллические фазы						
- основная фаза (>80%)	метасиликат	метасиликат	метасиликат	метасиликат	метасиликат	метасиликат
- дополнительная фаза (<20%)	-	-	содержит ZrO <sub>2</sub>	содержит ZrO <sub>2</sub>	дисиликат	дисиликат
Прозрачность	отличная	отличная	очень хорошая	очень хорошая	отличная	отличная
прочность на изгиб в 3 точках	322 МПа	418 МПа	430 МПа	323 МПа	403 МПа	402 МПа

### Пример 2

В Таблице 3 приведен пример содержания различных стабилизаторов в композиции, из которой можно получать метасиликатную стеклокерамику с высоким содержанием стабилизатора для применения в стоматологии.

Таблица 3	
	масс. %
SiO <sub>2</sub>	60,0
Li <sub>2</sub> O	19,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0
K <sub>2</sub> O	2,0
CeO <sub>2</sub>	1,0
Стабилизатор SX*	10,0

\*SX соответствует стабилизатору S1-S5 (см. Таблицу 4)

В Таблице 4 показаны примеры стабилизаторов, входящих в состав композиции, приведенной в Таблице 1, применяемой в стоматологии.

Таблица 4	
Стабилизаторы SX	
S1	Оксид циркония: 10%
S2	Оксид германия: 10%
S3	Оксид лантана: 10%
S4	Оксид иттрия: 10%
S5	Оксид циркония: 6% Оксид титана: 4%

Стекла плавил при 1500°C и выливали в металлические формы для получения блоков. Снимали внутреннее напряжение в блоках в печи при 560°C и медленно охлаждали. Для изучения свойств стеклянные блоки разделяли и подвергали обработке для первой кристаллизации. Для этого стекла выдерживали в течение периода времени, составляющего от 10 до 120 минут, при 600°C-750°C. В результате получали стеклокерамику с прочностью, равной от 150 МПа до 220 МПа. В этом случае метасиликат лития образовывал единственную кристаллическую фазу. Можно очень легко проводить обработку стеклокерамики, находящейся в указанном состоянии, при помощи способов CAD/CAM.

Проводили вторую кратковременную кристаллизацию при 800°C-950°C в течение периода времени, составляющего от 3 до 15 минут, в результате чего прочность повышалась до 300 МПа - 450 МПа. В дополнение к фазе метасиликата лития может образовываться дополнительная кристаллическая фаза, содержащая оксид циркония. Также возможна незначительная конверсия метасиликата лития в дисиликат лития. Однозначно основной кристаллической фазой остается фаза метасиликата лития.

В Таблице 5 показаны условия кристаллизации конкретных стекол, а также получаемые кристаллические фазы и значения прочности при применении различных стабилизаторов.

Таблица 5					
	S1	S2	S3	S4	S5
Кристаллизация 1	620°C/60 мин	540°C/60 мин	615°C/60 мин	620°C/60 мин	620°C/60 мин
Кристаллизация 2	850°C/8 мин	820°C/8 мин	800°C/8 мин	820°C/8 мин	820°C/8 мин
Кристаллические фазы	Метасиликат Li, (дисилкат Li, фосфат Li)				
Прозрачность	отличная	очень хорошая	очень хорошая	отличная	хорошая
Прочность на изгиб в 3 точках	418 МПа	341 МПа	325 МПа	363 МПа	358 МПа

#### Формула изобретения

1. Литиево-силикатное стекло или стеклокерамика, имеющие следующий состав:

от 50 до 75 масс. %  $\text{SiO}_2$ ,

от 10 до 25 масс. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ,

от 5 до 30 масс. % смеси  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  в качестве стабилизатора,

от 0 до 8 масс. %  $\text{K}_2\text{O}$ ,

от 0 до 8 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

от 0 до 15 масс. % добавок.

2. Стекло или стеклокерамика по п. 1, имеющие следующий состав:

от 50 до 70 масс. %  $\text{SiO}_2$ ,

от 15 до 22 масс. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ,

от 8 до 20 масс. % смеси  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в качестве стабилизатора,  
 от 0,1 до 4 масс. %  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,  
 от 0,1 до 4 масс. %  $Al_2O_3$  и  
 от 2 до 8 масс. % добавок.

3. Стекло или стеклокерамика по п. 1 или 2, имеющие следующий состав:

от 55 до 64 масс. %  $SiO_2$ ,  
 от 10 до 20 масс. %  $Li_2O$ ,  
 от 8 до 20 масс. % смеси  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в качестве стабилизатора,  
 от 0 до 5 масс. %  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,  
 от 0,1 до 5 масс. %  $Al_2O_3$  и  
 от 0 до 10 масс. % добавок.

4. Стекло или стеклокерамика по п. 1 или 2, имеющие следующий состав:

от 55 до 60 масс. %  $SiO_2$ ,  
 от 10 до 20 масс. %  $Li_2O$ ,  
 от 8 до 20 масс. % смеси  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в качестве стабилизатора,  
 от 0 до 5 масс. %  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,  
 от 0,1 до 5 масс. %  $Al_2O_3$  и  
 от 0 до 10 масс. % добавок.

5. Стекло или стеклокерамика по п. 1 или 2, имеющие следующий состав:

от 55 до 64 масс. %  $SiO_2$ ,  
 от 10 до 20 масс. %  $Li_2O$ ,  
 от 10 до 20 масс. % смеси  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в качестве стабилизатора,  
 от 0 до 5 масс. %  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,  
 от 0,1 до 5 масс. %  $Al_2O_3$  и  
 от 0 до 10 масс. % добавок.

6. Стекло или стеклокерамика по п. 1 или 2, имеющие следующий состав:

от 55 до 60 масс. %  $SiO_2$ ,  
 от 10 до 20 масс. %  $Li_2O$ ,  
 от 10 до 20 масс. % смеси  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в качестве стабилизатора,  
 от 0 до 5 масс. %  $K_2O$  и/или  $Na_2O$ ,  
 от 0,1 до 5 масс. %  $Al_2O_3$  и  
 от 0 до 10 масс. % добавок.

7. Стекло или стеклокерамика по п. 1 или 2, характеризующиеся тем, что стабилизатор имеет по существу аморфную структуру.

8. Стекло или стеклокерамика по п. 1 или 2, характеризующиеся тем, что добавки выбраны из группы, состоящей из нуклеирующих агентов, флуоресцентных агентов, красителей, предпочтительно оксидов для окрашивания стекла, красящих пигментов и их смесей.

9. Стекло или стеклокерамика по п. 8, характеризующиеся тем, что нуклеирующие агенты выбраны из группы, состоящей из оксида фосфора, оксида титана, оксида олова и их смесей, а также благородных металлов, предпочтительно в количестве от 1 до 10 масс. %, более предпочтительно от 2 до 8 масс. %, наиболее предпочтительно от 4 до 8 масс. %.

10. Стекло или стеклокерамика по п. 8, характеризующиеся тем, что флуоресцентные агенты выбраны из группы, состоящей из оксидов редкоземельных элементов, таких как неодим, празеодим, самарий, европий, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, и их смесей, предпочтительно в количестве от 0,1 до 5 масс. %, более предпочтительно от 0,5 до 4 масс. %, наиболее предпочтительно от 1 до 3 масс. %.

11. Стекло или стеклокерамика по п. 8, характеризующиеся тем, что оксиды для окрашивания стекла выбраны из группы, состоящей из оксидов железа, титана, церия, меди, хрома, кобальта, никеля, марганца, селена, серебра, индия, золота, ванадия, редкоземельных элементов, таких как неодим, празеодим, самарий, европий, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттрий, и их смесей, предпочтительно в количестве от 0,1 до 6 масс. %, более предпочтительно от 0,5 до 5 масс. %, наиболее предпочтительно от 1 до 4 масс. %, и/или окрашенные пигменты представляют собой допированные шпинели, предпочтительно в количестве от 0,1 до 6 масс. %, более предпочтительно от 0,5 до 5 масс. %, наиболее предпочтительно от 1 до 4 масс. %.

12. Стекло или стеклокерамика по п. 8, характеризующиеся тем, что добавки выбраны из группы, состоящей из оксида бора, фтора, оксида бария, оксида стронция, оксида магния, оксида цинка, оксида кальция, оксида иттрия, оксида титана, оксида ниобия, оксида тантала, оксида лантана и их смесей, предпочтительно в количестве от 0,1 до 5 масс. %.

13. Способ получения зубного пломбировочного материала, содержащего литиевосиликатное стекло или стеклокерамику по любому из пп. 1-12, где

а) в качестве исходного материала обеспечивают стекло, содержащее компоненты стеклокерамики,

б) указанное стекло подвергают первой термообработке с получением стеклокерамики, содержащей метасиликат лития в качестве единственной или основной кристаллической фазы,

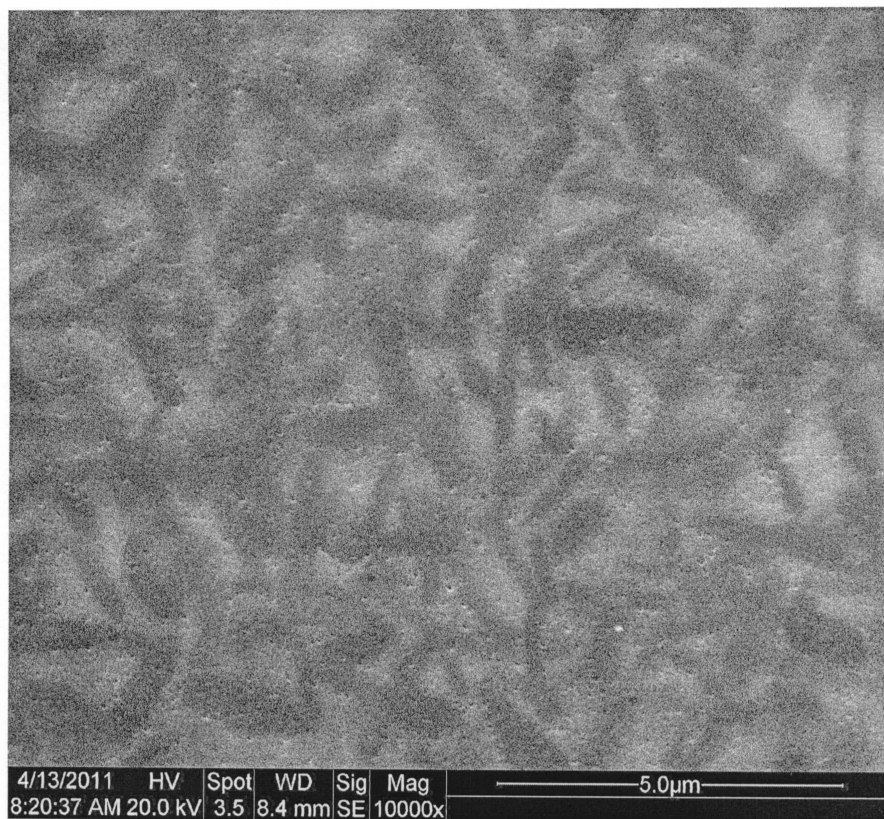
с) стеклокерамику, полученную на стадии б), подвергают второй термообработке, при этом из стеклофазы выделяется дополнительное количество метасиликата и присутствует в качестве основной кристаллической фазы.

14. Способ по п. 13, характеризующийся тем, что первую термообработку проводят при температуре от 620°C до 950°C в течение периода времени, составляющего от 1 до 200 минут, предпочтительно при температуре от 650°C до 750°C в течение периода времени, составляющего от 10 до 60 минут, и/или вторую термообработку проводят при температуре от 800°C до 1040°C в течение периода времени, составляющего от 5 до 200 минут, предпочтительно при температуре от 800°C до 870°C в течение периода времени, составляющего от 5 до 30 минут.

15. Применение литиево-силикатных стекол или стеклокерамики по любому из пп. 1-12 в качестве стоматологического материала или компонента стоматологического материала.

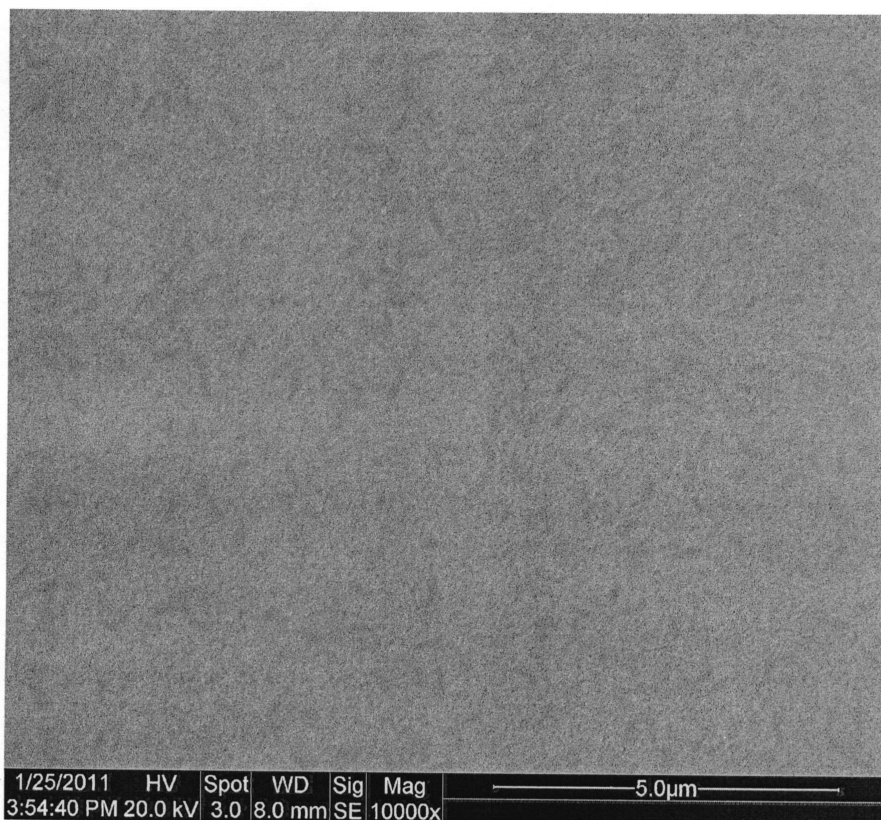
16. Формованный стоматологический продукт, содержащий литиево-силикатное стекло или стеклокерамику по любому из пп. 1-12, предпочтительно представляющий собой вкладку, накладку, мост, абатмент, облицовочную поверхность зуба, винир, фасетку, коронку, частичную коронку, каркас протеза или основу коронки.

1/3



ФИГ.1

2/3



ФИГ.2



3/3



ФИГ.3