



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715345 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201580028103.1

C03C 3/083(2006.01)

(22)申请日 2015.03.27

C03C 4/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C03C 10/00(2006.01)

申请公布号 CN 106715345 A

A61C 13/00(2006.01)

(43)申请公布日 2017.05.24

C03C 10/12(2006.01)

(30)优先权数据

A61K 6/06(2006.01)

102014104401.0 2014.03.28 DE

C03C 3/093(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

A61K 6/027(2006.01)

2016.11.28

C03B 19/09(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C03C 3/095(2006.01)

PCT/EP2015/056675 2015.03.27

A61K 6/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C03B 32/02(2006.01)

W02015/144866 DE 2015.10.01

C03C 3/089(2006.01)

(73)专利权人 登士柏西诺德公司

(56)对比文件

地址 美国宾夕法尼亚州

US 2012248642 A1,2012.10.04,说明书第0069,0072段,表1.

(72)发明人 M.福尔曼 U.舒泽

JP 2007008757 A,2007.01.18,权利要求3和5,说明书第0066段.

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

CN 103648467 A,2014.03.19,权利要求12,说明书第0150-0157段.

代理人 刘维升 杨思捷

CN 103619769 A,2014.03.05,全文.

US 2005034631 A1,2005.02.17,全文.

(51)Int.Cl.

审查员 尉磊

C03B 19/02(2006.01)

C03C 3/097(2006.01)

权利要求书3页 说明书6页

(54)发明名称

体的成型以冷却速率A进行。

制备硅酸锂-玻璃坯件和硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件的原始组成含有至少8重量%的选自ZrO₂、HfO₂或其混合物的稳定剂,该方法包括下列方法步骤:-混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50}=x$,且 $0.3\mu\text{m}\leq x\leq 1.5\mu\text{m}$, -在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,并在该容器中保持熔体一段时间 t_{H} , -将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{\text{AU}}\geq T_{\text{AB}}$,其中该模具的充填和该模具中的熔

1. 用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法, 该硅酸锂-玻璃坯件用于制备牙科产品, 该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂, 该方法包括下列方法步骤:

- 混合含有粉末状的稳定剂的原料, 其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$, 且 $0.3 \mu\text{m} \leq x \leq 1.5 \mu\text{m}$,

- 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料, 且 $1450^\circ\text{C} \leq T_{\text{AU}} \leq 1600^\circ\text{C}$, 并在该容器中保持熔体一段时间 t_{H} , 且 $t_{\text{H}} \geq 1 \text{ h}$,

- 将经均化的熔体装入模具中, 其中熔体在该容器中在其排出区域中冷却到温度 T_{AB} , 从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{\text{AU}} - Y^\circ\text{C} = T_{\text{AB}}$, 且 $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$, 其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率 A 进行至温度 T_{M} , 且 $5 \text{ K/sec} \leq A \leq 100 \text{ K/sec}$, $600^\circ\text{C} \leq T_{\text{M}}$ 。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有9-20重量%的所述稳定剂。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征在于 $600^\circ\text{C} \leq T_{\text{M}} \leq 650^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 此外, 该所用的粉末的粒度 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 和/或 $d_{90} = 1.5 \cdot x$, 且 $0.3 \mu\text{m} \leq x \leq 1.5 \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求4的方法, 其特征在于 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 和 $d_{90} = 1.5 \cdot x$ 。

6. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 在充填模具时, 该熔体的温度为 T_{B} , 且 $1150^\circ\text{C} \leq T_{\text{B}} < T_{\text{AB}}$ 。

7. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该原料或由其形成的熔体在该容器中于温度 T_{AU} 下保持一段时间 t_{H} , 且 $2 \text{ h} \leq t_{\text{H}} \leq 7 \text{ h}$ 。

8. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该熔体在该容器中通过热方式均化, 其中任选在均化期间使熔体在该容器中冷却。

9. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, $1200^\circ\text{C} \leq T_{\text{AB}} \leq 1300^\circ\text{C}$ 。

10. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该稳定剂含有大于90重量% ZrO_2 。

11. 根据至少权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该稳定剂含有大于95重量% ZrO_2 。

12. 根据至少权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该稳定剂含有大于97.5重量% ZrO_2 。

13. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该原料在该容器中熔融和在其中均化后, 将该熔体直接装入模具中。

14. 根据权利要求13的方法, 其特征在于, 通过热方式进行所述均化。

15. 根据权利要求1-3之一的方法, 其特征在于, 该坯件的组成包含下列以重量%表示的成分:

SiO_2	46.0-72.0
Li_2O	10.0-25.0
ZrO_2	8.0-20.0
Al_2O_3	0.1-8.0
K_2O	0.1-5.0
CeO_2	0.0-4.0

B₂O₃ 0.0-4.0

Na₂O 0.0-4.0

Tb₄O₇ 0.0-2.5

至少一种成核剂 1.0-10.0,

以及0.0-4.0的至少一种添加剂,

其中该添加剂是至少一种选自BaO、CaO、MgO、MnO、Er₂O₃、Pr₆O₁₁、Sm₂O₃、TiO₂、V₂O₅、Y₂O₃的氧化剂,

并且总和为100重量%。

16. 根据权利要求15的方法,其特征在于,所述成核剂为P₂O₅。

17. 根据权利要求1-3之一的方法,其特征在于,该坯件的以重量%表示的组成如下:

SiO₂ 58-60

Li₂O 13.5-20.5

ZrO₂ 9.0-12.5

成核剂 3.0-7.5

Al₂O₃ 0.5-6.0

K₂O 0.5-3.5

CeO₂ 0.5-2.5

B₂O₃ 0-3

Na₂O 0-3

Tb₄O₇ 0-1.5

其中总和为100重量%。

18. 根据权利要求17的方法,其特征在于,所述成核剂为P₂O₅。

19. 用于制备硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的方法,其具有下列方法步骤:

制备硅酸锂-玻璃坯件,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%的选自ZrO₂、HfO₂或其混合物的稳定剂,该制备包含下列方法步骤:

- 混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$,且 $0.3 \mu\text{m} \leq x \leq 1.5 \mu\text{m}$,

- 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,并在该容器中保持熔体一段时间 t_{H} ,

- 将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{\text{AU}} - Y \text{ } ^\circ\text{C} = T_{\text{AB}}$,且 $150 \text{ } ^\circ\text{C} \leq Y \leq 350 \text{ } ^\circ\text{C}$,其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率 A 进行,

使该装入模具并在其中经冷却的熔体经受至少一次在温度 T_{W1} 下时间为 t_{W1} 的第一热处理 $W1$,其中 $620 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_{\text{W1}} \leq 800 \text{ } ^\circ\text{C}$,和/或 $1 \text{ min} \leq t_{\text{W1}} \leq 200 \text{ min}$ 。

20. 根据权利要求19的方法,其特征在于,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有9-20重量%的所述稳定剂。

21. 根据权利要求19或20的方法,其特征在于,该第一热处理 $W1$ 分两段进行。

22. 根据权利要求21的方法,其特征在于,在第一段中温度设定为 T_{St1} ,且 $630 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_{\text{St1}} \leq 690 \text{ } ^\circ\text{C}$,和/或在第二段中温度设定为 T_{St2} ,且 $720 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_{\text{St2}} \leq 780 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

23. 根据权利要求19或20的方法,其特征在于,该硅酸锂-玻璃陶瓷坯件在第一热处理 $W1$ 后,经受在温度 T_{W2} 下时间为 t_{W2} 的第二热处理 $W2$,其中 $800 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_{\text{W2}} \leq 1040 \text{ } ^\circ\text{C}$ 和/或5

$\min \leq t_{w2} \leq 200 \text{ min}$ 。

24. 根据权利要求23的方法, 其特征在于 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{w2} \leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

25. 根据权利要求23的方法, 其特征在于 $5 \text{ min} \leq t_{w2} \leq 30 \text{ min}$ 。

26. 根据权利要求19-25之一制备的硅酸锂-玻璃陶瓷坯件作为牙科材料或牙科材料的组分的用途。

27. 由根据权利要求19-25之一所制备的硅酸锂-玻璃陶瓷坯件制备的牙科产品。

制备硅酸锂-玻璃坯件和硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的方法

[0001] 本发明涉及用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%,优选9-20重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂。本发明也涉及用于制备硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的方法和该硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的用途。本发明还涉及该硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的用途以及牙科产品。

[0002] 由硅酸锂-玻璃陶瓷制成的坯件由于其强度和生物相容性在牙齿技术领域已证明是适用的。在此其优点在于,当硅酸锂-坯件含有偏硅酸锂作为主结晶相时,可毫无问题地进行机加工,而不出现严重的工具磨损。如果然后进行热处理,其中产品转化成二硅酸锂-玻璃陶瓷,那么产生高的强度。还产生优良的光学特性和优良的化学稳定性。相应的方法可参阅DE 19750794 A1或DE 10336913 B4。

[0003] 已表明,当在碳酸锂、石英、氧化铝等形式的起始原料,即常见的原始组分中添加至少一种选自氧化锆、氧化钪或其混合物,特别是氧化锆的稳定剂时,强度增高并可实现优良的半透明性。在此,原始混合物中的稳定剂的重量含量可为最多20%。对此例如参阅DE 102009060274 A1或WO 2012/175450 A1、WO 2012/175615 A1、WO 2013/053865 A2或EP 2662342 A1。

[0004] 但实践中还存在如下问题,即在最终结晶后,特别是当二硅酸锂在硅酸锂-玻璃中作为主结晶相存在时,该稳定剂,特别是氧化锆发生重结晶,虽然其之前曾完全溶解在该硅酸锂的玻璃相中。

[0005] 本发明的目的尤其在于提供用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该方法确保该稳定剂在随后的热处理中,特别是当二硅酸锂应作为主结晶相存在时也不发生重结晶。

[0006] 根据另一方面,应确保该待装入的熔体可以以工业和可再现的规模成型成为特别是牙科产品如压制粒料,或借助于CAD/CAM方法成型成为待加工的块料。应防止在充填模具时发生模具内部的熔体的所谓的“溢出”,以致不可实现该凝固成型体的所希望的平滑且水平延伸的表面。

[0007] 为了实现一个和多个方法,本发明提供用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件含有至少8重量%,优选9-20重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂,该方法包括下列方法步骤:

[0008] - 混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$,且 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$,

[0009] - 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,并在该容器中保持熔体一段时间 t_H ,

[0010] - 将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{AU} \geq T_{AB}$,其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率A进行。

[0011] 但本发明的特征还在于用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%,优选9-20重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂,该方法包括下列方法步骤:

[0012] - 混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$,且 $0.3 \mu m \leq x \leq 1.5 \mu m$,

[0013] - 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,并在该容器中保持熔体一段时间 t_H ,

[0014] - 将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{AU}-Y\text{ }^{\circ}\text{C} = T_{AB}$,且 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \leq Y \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{AU} \geq 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$,其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率A进行。

[0015] 按本发明包括用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%,优选9-20重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂,该方法包括下列方法步骤:

[0016] - 混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$,且 $0.3\text{ }\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$,

[0017] - 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,并在该容器中保持熔体一段时间 t_H ,

[0018] - 将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{AU} \geq T_{AB}$,其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率A进行至温度 T_M ,且 $5\text{ K/sec} \leq A \leq 100\text{ K/sec}$, $T_M \geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,尤其是 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 本发明还涉及用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%,优选9-20重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂,其中该方法包括下列步骤:

[0020] - 混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$,且 $0.3\text{ }\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$,

[0021] - 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,且 $1450\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在该容器中保持熔体一段时间 t_H ,且 $t_H \geq 1\text{ h}$,

[0022] - 将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{AU} \geq T_{AB}$,其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率A进行。

[0023] 特别是本发明还涉及用于制备硅酸锂-玻璃坯件的方法,该硅酸锂-玻璃坯件的组成含有至少8重量%,优选9-20重量%的选自 ZrO_2 、 HfO_2 或其混合物的稳定剂,该方法包括下列方法步骤:

[0024] - 混合含有粉末状的稳定剂的原料,其中该粉末的粒度 $d_{50} = x$,且 $0.3\text{ }\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$,

[0025] - 在容器中于温度 T_{AU} 下熔融该原料,且 $1450\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在该容器中保持熔体一段时间 t_H ,且 $t_H \geq 1\text{ h}$,

[0026] - 将经均化的熔体装入模具中,其中从该容器的排出温度 T_{AB} 为 $T_{AU}-Y\text{ }^{\circ}\text{C} = T_{AB}$,且 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \leq Y \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{AU} \geq 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$,其中该模具的充填和该模具中的熔体的成型以冷却速率A进行至温度 T_M ,且 $5\text{ K/sec} \leq A \leq 100\text{ K/sec}$, $600 \leq T_M$,尤其是 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0027] 令人意外地表明,当该稳定剂粉末,特别是氧化锆粉末的粒度 d_{50} 为 $0.3\text{ }\mu\text{m} - 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 时,该氧化锆优良地溶解并保留在溶液中,即存在于非晶相中,也就是存在于玻璃中,而且当将该熔体装入模具中、经冷却并然后经受一次或多次热处理以至少形成二硅酸锂-晶体时也是如此。同时,其优点是不出现附聚的问题。

[0028] 数据 d_{50} 、 d_{10} 、 d_{90} 意指50 % 或10 % 或90 % 颗粒的粒度小于该给定的粒度值。

[0029] 为了避免“溢出”,如果该玻璃熔体以排出温度 T_{AB} 即 $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$,

优选 $1250\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 从容器中流出,这证明是有利的,其中直到充填这些模具,冷却可达到特别是 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围,而不会发现熔体在模具中冷却后在硅酸锂-玻璃坯件的最终形状上出现缺陷。

[0030] 相对于起始材料熔融和通过热方式均化时的温度而言通过使熔体冷却而无需机械辅助工具如搅拌器,产生的优点是,该熔体的粘度实现模具的可再现的充填,同时实现水平延伸的平面。通过模具中的熔体以 5 K/sec - 100 K/sec 的冷却速率冷却也可能有助于防止重结晶,由此防止形成用于稳定剂材料的晶核。该冷却速率至少直到温度 $T_M \geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,尤其是 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是适用的。

[0031] 随后可以以常见的方式冷却到室温。

[0032] 该熔体的均化也是重要的,其中如果将该熔体于温度 T_{AU} (该温度为 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至所用坩埚材料如铂合金的热强度之间) 下保持至少1小时的时间,特别是2-7天的时间,证明是有利的。无需多次熔融。

[0033] 因此,本发明的特征还在于,该原料在容器中经熔融并在其中经均化,特别是通过热方式均化后,将该熔体直接装入模具中。

[0034] 所以,本发明与现有技术有所不同的特征优选地在于,不需制备玻璃料和将其再熔融,也不出现关于均化的缺点。因此,与现有技术相比,产生更短的工艺时间或制备坯件的成本较低。

[0035] 如果制备再熔融的玻璃料,当然也不会弃用本发明。

[0036] 也存在一种可能性:使容器中的通过热方式均化的熔体在均化期间冷却。因此该熔体可例如首先在温度 T_1 下保持2-6小时的时间,且 $1400\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后在温度 $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t_2 \leq 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持时间 t_2 ,从而随后倒出或流出以充填模具。

[0037] 本发明的特征特别是在于,此外,该所用的粉末的粒度 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 和/或 $d_{90} = 1.5 \cdot x$,尤其是 $d_{10} = 0.5 \cdot x$ 和 $d_{90} = 1.5 \cdot x$,且 $0.3\text{ }\mu\text{m} \leq x \leq 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0038] 通过与此相关的附加条件确保小颗粒的含量是如此小,以致不产生附聚。同时通过限制大颗粒的数量确保以所需的程度溶解该稳定剂。

[0039] 特别是设定,该稳定剂含有大于90重量% ZrO_2 ,特别是大于95重量% ZrO_2 ,优选是大于97.5重量% ZrO_2 。

[0040] 该坯件的组成优选含有下列以重量% 表示的成分:

[0041]	SiO_2	46.0-72.0
[0042]	Li_2O	10.0-25.0
[0043]	ZrO_2	8.0-20.0
[0044]	Al_2O_3	0.1-8.0
[0045]	K_2O	0.1-5.0
[0046]	CeO_2	0.0-4.0
[0047]	B_2O_3	0.0-4.0
[0048]	Na_2O	0.0-4.0
[0049]	Tb_4O_7	0.0-2.5
[0050]	至少一种成核剂	1.0-10.0
[0051]	如 P_2O_5	

[0052] 以及0.0-4.0的至少一种添加剂，

[0053] 其中，总和为100重量%。

[0054] 该添加剂可以是至少一种选自BaO、CaO、MgO、MnO、Er₂O₃、Pr₆O₁₁、Sm₂O₃、TiO₂、V₂O₅、Y₂O₃的氧化物。

[0055] 此外，本发明的特征还在于，使用按前述方法步骤之一或多个而制备的硅酸锂-玻璃坯件来制备硅酸锂-玻璃陶瓷坯件的方法，其中该装入模具中并在其中冷却的熔体经受至少一次在温度T_{W1}下时间为t_{W1}的第一热处理W1，其中620 °C ≤ T_{W1} ≤ 800 °C，特别是650 °C ≤ T_{W1} ≤ 750 °C，和/或1 min ≤ t_{W1} ≤ 200 min，优选10 min ≤ t_{W1} ≤ 60 min。

[0056] 通过该步骤形成成核剂和偏硅酸锂-晶体。

[0057] 相应的硅酸锂-玻璃陶瓷坯件可毫无问题地进行加工，其中工具磨损最小。相应的坯件也可压制成为所希望的几何。

[0058] 为了实现最终的结晶，特别是为了形成二硅酸锂-晶体或将偏硅酸盐-晶体转化成二硅酸盐-晶体，特别地设定，该硅酸锂-玻璃陶瓷坯件在第一热处理W1后经受于温度T_{W2}下时间为t_{W2}的第二热处理W2，其中800 °C ≤ T_{W2} ≤ 1040 °C，优选800 °C ≤ T_{W2} ≤ 900 °C，和/或5 min ≤ t_{W2} ≤ 200 min，优选5 min ≤ t_{W2} ≤ 30 min。

[0059] 在导致成核和预结晶和/或最终结晶的热处理步骤中，优选选择下列温度值和加热速率。对该第一热处理特别设定，其分两段进行，其中第一保持段为640-680 °C且第二保持段为720-780 °C。在每段中将该经加热的坯件保持一段时间，其中在第一段中时间优选为35-45分钟，在第二段中为15-25分钟。

[0060] 相应的硅酸锂-玻璃陶瓷坯件具有高的半透明性和化学耐受性。该坯件的特征也在于其强度。未发现稳定剂材料，特别是氧化锆的析出。

[0061] 因此，相应的硅酸锂-玻璃陶瓷坯件特别适合用作牙科材料或这些材料的组分，其中可使用例如呈嵌体、高嵌体、桥、贴面、齿面、齿冠、部分齿冠、基牙形式的成型的牙科产品。

[0062] 相应的硅酸锂-玻璃陶瓷坯件特别表现出借助于CAD/CAM的特别好的加工，其中在进一步热处理后提供高透明和高强度的产品，该产品具有高化学耐受性。

[0063] 本发明的其它细节、优点和特征不仅可由权利要求及从其获知的特征（单独和/或组合形式）得出，也可由下列的实施例得出。

[0064] 在工业规模中，原料如碳酸锂、石英、氧化铝、二氧化锆借助于滚动式搅拌机混合，直到形成视觉上均匀的混合物。在此制备共计5种混合物，其差别在于，该二氧化锆在粒度方面存在相互偏差的值。

[0065] 用于进行实验的试样的组成（重量%）如下：

[0066] SiO₂ 58-60

[0067] Li₂O 13.5-20.5

[0068] ZrO₂ 9.0-12.5

[0069] P₂O₅ 3.0-7.5

[0070] Al₂O₃ 0.5-6.0

[0071] K₂O 0.5-3.5

[0072] CeO₂ 0.5-2.5

[0073] B₂O₃ 0-3

[0074] Na₂O 0-3

[0075] Tb₄O₇ 0-1.5。

[0076] 实施例1:

[0077] 使用粒度 d_{50} = 约15 μm 、 d_{10} = 10.8 μm 、 d_{90} = 34.9 μm 的氧化锆-粉末。

[0078] 该混合物在由铂合金制成的耐高温坩埚中于1450 °C下经2.25小时熔融。之后冷却该熔体,首先在1450 °C下保持半小时,然后在1250 °C下保持半小时。接着将该熔体注入模具中以进行机械加工,其中这些模具适于体积为1cm³-2cm³的压制粒料或块料。直到600 °C的冷却速率为70 K/sec,之后冷却到室温。展现出非晶形的且由此透明的玻璃。然后该成型体经受结晶烧制,其中该成型体在第一热处理中在660 °C下保持60分钟,然后在第二热处理中在850 °C下保持8分钟。接着冷却至室温。在玻璃陶瓷的检验中发现了个别的氧化锆-析出,其使该玻璃陶瓷呈不透明。

[0079] 实施例2:

[0080] 使用粒度 d_{50} = 约0.7 μm 、 d_{10} = 0.2 μm 、 d_{90} = 2.2 μm 的氧化锆-粉末。

[0081] 该混合物在由铂合金制成的耐高温坩埚中于1500 °C下熔融,并在此温度下保持6小时。接着将该熔体注入模具中以进行机械加工,其中这些模具适于体积为1cm³-2 cm³的压制粒料或块料。直到600 °C的冷却速率为70 K/sec。之后冷却到室温。展现出非晶形的且由此透明的玻璃。然后该成型体经受结晶烧制。为了成核和/或预结晶,首先以2 K/min的加热速率将该玻璃从室温加热到660 °C,并在此温度下保持40分钟。接着以10 K/min的加热速率进一步加热到750 °C。保持时间为20分钟。然后在850 °C下进行8分钟的最最终结晶。之后冷却至室温。在玻璃陶瓷的检验中未发现氧化锆-析出。

[0082] 实施例3:

[0083] 使用粒度 d_{50} = 约0.7 μm 、 d_{10} = 0.2 μm 、 d_{90} = 2.2 μm 的氧化锆-粉末。

[0084] 该混合物在由铂合金制成的耐高温坩埚中于1500 °C下经6小时熔融。之后冷却该熔体,并在1250 °C下保持半小时。接着将该熔体注入模具中以进行机械加工,其中这些模具适于体积为1cm³-2 cm³的压制粒料或块料。直到600 °C的冷却速率为70 K/sec。之后冷却到室温。展现出非晶形的且由此透明的玻璃。然后该成型体经受结晶烧制。为了成核和/或预结晶,首先以2 K/min的加热速率将该玻璃从室温加热到660 °C,并在此温度下保持40分钟。接着以10 K/min的加热速率进一步加热到750 °C。该保持时间为20分钟。然后在850 °C下进行8分钟的最最终结晶。之后冷却至室温。在玻璃陶瓷的检验中未发现氧化锆-析出。

[0085] 实施例4:

[0086] 使用粒度 d_{50} = 约0.7 μm 、 d_{10} = 0.2 μm 、 d_{90} = 2.2 μm 的氧化锆-粉末。

[0087] 该混合物在由铂合金制成的耐高温坩埚中于1500 °C下经6小时熔融。之后冷却该熔体,并在1200 °C下保持半小时。接着将该熔体注入模具中以进行机械加工,其中这些模具适于体积为1cm³-2 cm³的压制粒料或块料。直到600 °C的冷却速率为70 K/sec。之后冷却到室温。展现出非晶形的且由此透明的玻璃。然后该成型体经受结晶烧制。在此,首先以2 K/min的加热速率将该玻璃从室温加热到660 °C,并在此温度下保持40分钟。接着以10 K/min的加热速率进一步加热到750 °C。保持时间为20分钟。然后在850 °C下进行8分钟的最

终结晶。之后冷却至室温。在玻璃陶瓷的检验中发现了个别的氧化锆-析出,其使该玻璃陶瓷呈不透明。

[0088] 实施例5:

[0089] 使用粒度 $d_{50} = \text{约} 5 \mu\text{m}$ 、 $d_{10} = 0.3 \mu\text{m}$ 、 $d_{90} = 5.8 \mu\text{m}$ 的氧化锆-粉末。

[0090] 该混合物在由铂合金制成的耐高温坩埚中于 1500°C 下经4小时熔融。之后该熔体在 1450°C 下保持1小时。接着将该熔体注入模具中以进行机械加工,其中这些模具适于体积为 1cm^3 - 2cm^3 的压制粒料或块料。直到 600°C 的冷却速率为 70 K/sec 。之后冷却到室温。展现出非晶形的且由此透明的玻璃。然后该成型体经受结晶烧制,其中该成型体在第一热处理中在 620°C 下保持60分钟(预结晶),然后在第二热处理中在 850°C 下保持8分钟(最终结晶)。接着冷却至室温。在玻璃陶瓷的检验中发现了许多小的氧化锆-析出,其使该玻璃陶瓷呈不透明。

[0091] 前述的实施例表明,在使用粒度 $d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$ 的氧化锆粉末、 1500°C 的熔融温度和比此更低的排出温度下,可制备无氧化锆-析出的玻璃陶瓷体。该玻璃陶瓷体具有高的半透明性。化学和机械检验表明,其具有高的耐受性和强度。