

(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
18. April 2013 (18.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/053866 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 6/02 (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)
C03C 3/076 (2006.01) *C03C 4/00* (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01) *C03C 10/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/070222

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2012 (11.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11185338.8 14. Oktober 2011 (14.10.2011) EP

(71) Anmelder: **IVOCLAR VIVADENT AG** [LI/LI];
Bendererstraße 2, CH-FL-9494 Schaan (LI).

(72) Erfinder: **RITZBERGER, Christian**; Spitalstrasse 60,
CH-9472 Grabs (CH). **APEL, Elke**; Pradaweg 10, CH-
9479 Oberschan (CH). **HÖLAND, Wolfram**; Im
Aescherle 26, CH-9494 Schaan (LI). **RHEINBERGER,
Volker**; Mareestrasse 34, CH-9490 Vaduz (LI).

(74) Anwalt: **UEXKÜLL & STOLBERG**; 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2013/053866 A2

(54) Title: LITHIUM SILICATE GLASS CERAMIC AND LITHIUM SILICATE GLASS COMPRISING A TETRAVALENT METAL OXIDE

(54) Bezeichnung : LITHIUMSILIKAT-GLASKERAMIK UND -GLAS MIT VIERWERTIGEM METALLOXID

(57) Abstract: The invention relates to lithium silicate glass ceramics and lithium silicate glasses which have a content in special oxides of tetravalent elements, which crystallize at low temperatures and which are particularly suitable as dental materials.

(57) Zusammenfassung: Es werden Lithiumsilikat-Glaskeramiken und -Gläser mit Gehalt an speziellen Oxiden vierwertiger Elemente beschrieben, die bei niedrigen Temperaturen kristallisieren und sich insbesondere als Dentalmaterialien eignen.

Lithiumsilikat-Glaskeramik und -Glas mit vierwertigem Metalloxid

Die Erfindung betrifft Lithiumsilikat-Glaskeramik und -Glas, die vierwertiges Metalloxid ausgewählt aus ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , GeO_2 ,
5 SnO_2 und Mischungen davon enthalten und sich insbesondere zum Einsatz in der Zahnheilkunde, bevorzugt zur Herstellung von dentalen Restaurationen, eignen.

10 Lithiumsilikat-Glaskeramiken zeichnen sich in der Regel durch sehr gute mechanische Eigenschaften aus, weshalb sie seit langem im Dentalbereich und dort vornehmlich zur Herstellung von Dentalkronen und kleinen Brücken Anwendung finden. Die bekannten Lithiumsilikat-Glaskeramiken enthalten üblicherweise als Hauptkomponenten SiO_2 , Li_2O , Na_2O oder K_2O , und Keimbildner
15 wie P_2O_5 sowie Zusatzkomponenten wie z.B. La_2O_3 .

Die DE 24 51 121 beschreibt Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die K_2O enthalten. Sie werden aus entsprechenden keimhaltigen Ausgangsgläsern hergestellt, die zur Kristallisation von

Lithiumdisilikat auf Temperaturen von 850 bis 870°C erwärmt werden. Es wird nicht offenbart für welchen Zweck die Glaskeramiken eingesetzt werden.

- 5 Die EP 827 941 beschreibt sinterbare Lithiumdisilikat-Glaskeramiken für Dentalzwecke, die neben La_2O_3 auch K_2O oder Na_2O aufweisen. Die Erzeugung der Lithiumdisilikat-Kristallphase erfolgt bei einer Temperatur von 850°C.
- 10 Aus der EP 916 625 sind Lithiumdisilikat-Glaskeramiken bekannt, die ebenfalls La_2O_3 sowie K_2O enthalten. Für die Bildung von Lithiumdisilikat wird eine Wärmebehandlung bei 870°C durchgeführt.
- 15 Die EP 1 505 041 beschreibt Lithiumsilikat-Glaskeramiken mit Gehalt an K_2O , die sich bei Vorliegen von Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase sehr gut mechanisch z.B. mittels CAD/CAM-Verfahren bearbeiten lassen, um dann durch weitere Wärmebehandlung bei Temperaturen von 830 bis 850°C in
20 hochfeste Lithiumdisilikat-Glaskeramiken überzugehen.

Die EP 1 688 398 beschreibt ähnliche K_2O -haltige Lithiumsilikat-Glaskeramiken, die zudem im Wesentlichen frei von ZnO sind. Zur Erzeugung von Lithiumdisilikat wird bei ihnen eine
25 Wärmebehandlung bei 830 bis 880° C angewandt.

Die US 5,507,981 beschreibt Verfahren zur Erzeugung von Dentalrestaurationen und in diesen Verfahren einsetzbare Glaskeramiken. Dabei handelt es sich insbesondere um
30 Lithiumdisilikat-Glaskeramiken mit niedrigem Gehalt an Li_2O , die regelmäßig entweder Na_2O oder K_2O enthalten.

Die US 6,455,451 betrifft Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die neben Li_2O auch K_2O enthalten. Die Erzeugung der gewünschten
35 Lithiumdisilikat-Kristallphase erfordert allerdings hohe Temperaturen von 800 bis 1000°C.

Die WO 2008/106958 offenbart Lithiumdisilikat-Glaskeramiken zum Verblenden von Zirkonoxid-Keramiken. Die Glaskeramiken enthalten Na_2O und werden durch Wärmebehandlung von keimhaltigen Gläsern bei 800 bis 940°C erzeugt.

5

Die WO 2009/126317 beschreibt GeO_2 -haltige Lithiummetasilikat-Glaskeramiken, die K_2O und niedrige Mengen an SiO_2 aufweisen. Die Glaskeramiken werden vor allem durch maschinelle Bearbeitung zu Dentalprodukten verarbeitet.

10

Die WO 2011/076422 betrifft Lithiumdisilikat-Glaskeramiken, die neben hohen Gehalten an ZrO_2 oder HfO_2 auch K_2O aufweisen. Die Kristallisation von Lithiumdisilikat erfolgt bei hohen Temperaturen von 800 bis 1040°C .

15

Den bekannten Lithiumdisilikat-Glaskeramiken ist gemeinsam, dass bei ihnen Wärmebehandlungen bei mehr als 800°C erforderlich sind, um die Ausscheidung von Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase zu bewirken. Daher ist auch eine hohe Energiemenge zu ihrer Herstellung nötig. Weiter sind bei den bekannten Glaskeramiken regelmäßig die Alkalimetalloxide, wie insbesondere K_2O oder Na_2O , sowie La_2O_3 als essentielle Komponenten vorhanden, die zur Erzeugung von Glaskeramiken mit den angestrebten Eigenschaften und insbesondere der Bildung der angestrebten Lithiumdisilikat-Hauptkristallphase offenbar erforderlich sind.

20

25

Es besteht daher ein Bedarf an Lithiumsilikat-Glaskeramiken, bei deren Herstellung die Kristallisation von Lithiumdisilikat bei niedrigeren Temperaturen hervorgerufen werden kann. Weiter sollen sie auch ohne die bisher als erforderlich angesehenen Alkalimetalloxide, wie K_2O oder Na_2O , sowie La_2O_3 herstellbar sein und aufgrund vor allem ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften sich insbesondere zur Herstellung von dentalen Restaurationen eignen.

30

35

Diese Aufgabe wird durch die Lithiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder 18 gelöst. Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls das Ausgangsglas nach Anspruch 16 oder 18, das Lithiumsilikatglas mit Keimen nach Anspruch 17 oder 18, das Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik und des Lithiumsilikatglases mit Keimen nach Anspruch 19 oder 20 sowie die Verwendung nach den Ansprüchen 21 oder 22.

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

vierwertiges Metalloxid ausgewählt aus ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , GeO_2 , SnO_2 und Mischungen davon, mindestens 12,1 Gew.-% Li_2O , weniger als 0,1 Gew.-% La_2O_3 , weniger als 1,0 Gew.-% K_2O und weniger als 2,0 Gew.-% Na_2O

enthält.

Es ist bevorzugt, dass die Glaskeramik das vierwertige Metalloxid oder Mischungen davon in einer Menge von 0,1 bis 15, insbesondere 2,0 bis 15,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 11,0 und ganz besonders bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% enthält.

Es ist besonderes überraschend, dass die Bildung der erfindungsgemäßen Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase auch bei Abwesenheit verschiedener bei konventionellen Glaskeramiken als erforderlich angesehener Komponenten, wie Alkalimetalloxide, insbesondere K_2O , Na_2O , und La_2O_3 gelingt und dies sogar bei sehr niedrigen und damit vorteilhaften Kristallisationstemperaturen von insbesondere 640 bis 740°C. Auch besitzt die Glaskeramik eine Kombination von optischen und mechanischen Eigenschaften sowie Verarbeitungseigenschaften, die für den Einsatz als Dentalmaterial sehr vorteilhaft sind.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik enthält demnach vorzugsweise weniger als 0,5 und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% K_2O . Ganz besonders bevorzugt ist sie im Wesentlichen frei von K_2O .

Auch ist eine Glaskeramik bevorzugt, die weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,5 und bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% Na_2O enthält und ganz besonders bevorzugt im Wesentlichen frei von Na_2O ist.

Außerdem ist eine Glaskeramik bevorzugt, die im Wesentlichen frei von La_2O_3 ist.

10 Auch ist eine Glaskeramik bevorzugt, bei der Lithiumsilikat-Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 6,1 Gew.-% ZrO_2 enthält.

Weiter ist auch eine Glaskeramik bevorzugt, bei der
15 Lithiumsilikat-Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 8,5 Gew.-% Übergangsmetalloxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit der Ordnungszahl 41-79 und Mischungen dieser Oxide enthält.

20 Die erfindungsgemäße Glaskeramik enthält vorzugsweise 55,0 bis 82,0, insbesondere 58,0 bis 80,0, bevorzugt 60,0 bis 80,0 und ganz besonders bevorzugt 67,0 bis 79,0 Gew.-% SiO_2 .

Auch ist es bevorzugt, dass die Glaskeramik 12,5 bis 20,0 und
25 insbesondere 15,0 bis 17,0 Gew.-% Li_2O enthält.

Weiter ist es bevorzugt, dass das Molverhältnis zwischen SiO_2 und Li_2O zwischen 1,7 bis 3,1, insbesondere 1,75 bis 3,0 liegt. Es ist sehr überraschend, dass innerhalb dieses breiten Bereichs
30 die Erzeugung von Lithiumdisilikat gelingt. Gerade bei Verhältnissen von weniger als 2,0 bilden herkömmliche Materialien regelmäßig Lithiummetasilikat statt Lithiumdisilikat.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das Molverhältnis zwischen SiO_2 und Li_2O mindestens 2,2, insbesondere

2,3 bis 2,5, und bevorzugt etwa 2,4, da damit eine Glaskeramik mit besonders hoher Festigkeit erhalten wird.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann auch einen Keimbildner enthalten. Besonders bevorzugt wird hierfür P_2O_5 verwendet. Vorzugsweise enthält die Glaskeramik 0 bis 10,0, insbesondere 0,5 bis 9,0 und bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-% P_2O_5 . Es können aber auch Metalle in Mengen von insbesondere 0,005 bis 0,5 Gew.-%, wie insbesondere Ag, Au, Pt und Pd, als Keimbildner eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Glaskeramik mindestens eine und bevorzugt alle folgenden Komponenten:

15

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	58,0 bis 79,0
Li ₂ O	12,5 bis 20,0
vierwertiges Metall-oxid oder Mischungen	2,0 bis 15,0
P ₂ O ₅	0 bis 7,0, insbesondere 0,5 bis 7,0
Al ₂ O ₃	0 bis 6,0, insbesondere 0,5 bis 3,5.

20

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann darüber hinaus noch Zusatzkomponenten enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus Oxiden zweiwertiger Elemente, Oxiden dreiwertiger Elemente, weiteren Oxiden fünfwertiger Elemente, Oxiden sechswertiger Elemente, Schmelzbeschleunigern, Färbemitteln und Fluoreszenzmitteln.

30

Geeignete Oxide zweiwertiger Elemente sind insbesondere MgO, CaO, SrO, BaO und ZnO und bevorzugt CaO.

Geeignete Oxide dreiwertiger Elemente sind insbesondere Al₂O₃, Y₂O₃ und Bi₂O₃ und Mischungen davon, und bevorzugt das weiter oben bereits als Komponente erwähnte Al₂O₃.

35

Der Begriff „weitere Oxide fünfwertiger Elemente“ bezeichnet Oxide fünfwertiger Elemente mit Ausnahme von P_2O_5 . Beispiele für geeignete weitere Oxide fünfwertiger Elemente sind Ta_2O_5 und Nb_2O_5 .

5

Beispiele für geeignete Oxide sechswertiger Elemente sind WO_3 und MoO_3 .

Bevorzugt ist eine Glaskeramik, die mindestens ein Oxid zweiwertiger Elemente, mindestens ein Oxid dreiwertiger Elemente, mindestens ein weiteres Oxid fünfwertiger Elemente und/oder mindestens ein Oxid sechswertiger Elemente enthält.

Beispiele für Schmelzbeschleuniger sind Fluoride.

15

Beispiel für Färbemittel und Fluoreszenzmittel sind Oxide von d- und f-Elementen, wie z.B. die Oxide von Ti, V, Sc, Mn, Fe, Co, Ta, W, Ce, Pr, Nd, Tb, Er, Dy, Gd, Eu und Yb. Als Färbemittel können auch Metallkolloide, z.B. von Ag, Au und Pd, verwendet werden, die zusätzlich auch als Keimbildner fungieren können. Diese Metallkolloide können z.B. durch Reduktion von entsprechenden Oxiden, Chloriden oder Nitraten während der Schmelz- und Kristallisationsprozesse gebildet werden. Die Metallkolloide können in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-% in der Glaskeramik enthalten sein.

20

Der im Folgenden verwendete Begriff „Hauptkristallphase“ bezeichnet die Kristallphase, die gegenüber anderen Kristallphasen den höchsten Volumenanteil hat.

30

Die erfindungsgemäße Glaskeramik weist in einer Ausführungsform Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase auf. Insbesondere enthält die Glaskeramik mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 15 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen, bezogen auf die gesamte Glaskeramik.

35

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Glaskeramik Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase auf. Insbesondere enthält die Glaskeramik mehr als 10 Vol.-%, bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 5 30 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen, bezogen auf die gesamte Glaskeramik.

Die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik zeichnet sich durch besonders gute mechanische Eigenschaften aus und sie kann z.B. durch Wärmebehandlung der erfindungsgemäßen 10 Lithiummetasilikat-Glaskeramik erzeugt werden. Sie kann aber insbesondere durch Wärmebehandlung eines entsprechenden Ausgangsglases oder eines entsprechenden Lithiumsilikat-Glases mit Keimen gebildet werden.

15 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik sehr gute mechanische und optische Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften aufweist, auch wenn bei konventionellen Glaskeramiken als wesentlich 20 angesehene Komponenten fehlen. Die Kombination ihrer Eigenschaften erlaubt es sogar, sie als Dentalmaterial und insbesondere Material zur Herstellung von Dentalrestorationen einzusetzen.

25 Die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik hat insbesondere eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens $1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und insbesondere mehr als etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. Dieser Wert wurde mit dem Vicker's-Verfahren bestimmt und mittels Niihara-Gleichung berechnet.

30 Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Lithiumsilikatglas mit Keimen, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind, wobei das Glas die Komponenten der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Glaskera- 35 miken enthält. Somit zeichnet sich dieses Glas dadurch aus, dass es

vierwertiges Metalloxid ausgewählt aus ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , GeO_2 ,
 SnO_2 und Mischungen davon,
mindestens 12,1 Gew.-% Li_2O ,
weniger als 0,1 Gew.-% La_2O_3 ,
5 weniger als 1,0 Gew.-% K_2O und
weniger als 2,0 Gew.-% Na_2O

enthält. Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen dieses Gla-
ses wird auf die oben beschriebenen bevorzugten Ausführungs-
10 formen der erfindungsgemäßen Glaskeramiken verwiesen.

Das erfindungsgemäße Glas mit Keimen kann durch Wärmebehand-
lung eines entsprechend zusammengesetzten erfindungsgemäßen
Ausgangsglases erzeugt werden. Durch eine weitere Wärmebe-
15 handlung kann dann die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat-
Glaskeramik gebildet werden, die ihrerseits durch weitere
Wärmebehandlung in die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-
Glaskeramik umgewandelt werden kann, oder es kann auch
bevorzugt direkt die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-
20 Glaskeramik aus dem Glas mit Keimen gebildet werden. Mithin
können das Ausgangsglas, das Glas mit Keimen und die
Lithiummetasilikat-Glaskeramik als Vorstufen zur Erzeugung der
hochfesten Lithiumdisilikat-Glaskeramik angesehen werden.

25 Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und die erfindungsgemäßen
Gläser liegen insbesondere in Form von Pulvern, Granulaten
oder Rohlingen, z.B. monolithische Rohlingen, wie Plättchen,
Quadern oder Zylinder, oder Pulverpresslingen, in unge-
sinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, vor. In
30 diesen Formen können sie einfach weiterverarbeitet werden. Sie
können aber auch in Form von dentalen Restaurationen, wie
Inlays, Onlays, Kronen, Veneers, Schalen oder Abutments,
vorliegen.

35 Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung
der erfindungsgemäßen Glaskeramik und des erfindungsgemäßen
Glases mit Keimen, bei dem ein entsprechend zusammengesetztes
Ausgangsglas, das erfindungsgemäße Glas mit Keimen oder die
erfindungsgemäße Lithiummetasilikat-Glaskeramik mindestens einer

Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 950°C, insbesondere 450 bis 750 und bevorzugt 480 bis 740°C unterzogen wird.

Das erfindungsgemäße Ausgangsglas zeichnet sich daher dadurch
5 aus, dass es

vierwertiges Metalloxid ausgewählt aus ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , GeO_2 ,
 SnO_2 und Mischungen davon,
10 mindestens 12,1 Gew.-% Li_2O ,
weniger als 0,1 Gew.-% La_2O_3 ,
weniger als 1,0 Gew.-% K_2O und
weniger als 2,0 Gew.-% Na_2O

enthält. Darüber hinaus enthält es bevorzugt auch geeignete
15 Mengen an SiO_2 und Li_2O , um die Ausbildung einer
Lithiumsilikat-Glaskeramik und insbesondere einer Lithiumdisi-
likat-Glaskeramik zu ermöglichen. Weiter kann das Ausgangsglas
auch noch andere Komponenten enthalten, wie sie oben für die
erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik angegeben sind. Es
20 sind alle solchen Ausführungsformen für das Ausgangsglas
bevorzugt, die auch für die Glaskeramik als bevorzugt
angegeben sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung des
25 Glases mit Keimen üblicherweise mittels einer Wärmebehandlung
des Ausgangsglases bei einer Temperatur von insbesondere 480 bis
520°C. Vorzugsweise wird dann aus dem Glas mit Keimen durch
weitere Wärmebehandlung bei üblicherweise 600 bis 750 und
insbesondere 640 bis 740°C die erfindungsgemäße
30 Lithiumdisilikat-Glaskeramik erzeugt.

Damit kommen erfindungsgemäß für die Kristallisation von
Lithiumdisilikat deutlich niedrigere Temperaturen zur Anwendung
als bei den herkömmlichen Lithiumdisilikat-Glaskeramiken. Die
35 damit eingesparte Energie stellt einen deutlichen Vorteil dar.
Überraschenderweise ist diese niedrige Kristallisationstempe-
ratur auch dann möglich, wenn bei herkömmlichen Glaskeramiken
als wesentlich erachtete Komponenten wie K_2O und Na_2O sowie La_2O_3
fehlen.

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

10

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 dann nach Mahlen und gegebenenfalls Zugabe weiterer Komponenten, wie Farbe- und Fluoreszenzmitteln, zu einem Rohling, einem sogenannten Pulverpressling, gepresst werden.

20

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 im Bereich von 450 bis 950°C unterzogen. Es ist bevorzugt, dass zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 480 bis 520°C eine erste Wärmebehandlung durchgeführt wird, um ein erfindungsgemäßes Glas mit Keimen herzustellen, welche zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind. Diese erste Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von 10 min bis 120 min und insbesondere 10 min bis 30 min durchgeführt. Das Glas mit Keimen kann dann bevorzugt mindestens einer weiteren Temperaturbehandlung bei einer höheren Temperatur und insbesondere mehr als 570°C unterworfen werden, um Kristallisation von Lithiummetasilikat oder von Lithiumdisilikat

zu bewirken. Diese weitere Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von 10 min bis 120 min, insbesondere 10 min bis 60 min und besonders bevorzugt 10 min bis 30 min durchgeführt. Zur Kristallisation von Lithiumdisilikat erfolgt die weitere Wärmebehandlung üblicherweise bei 600 bis 750 und insbesondere 640 bis 740°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird daher

- (a) das Ausgangsglas einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 480 bis 520°C unterworfen, um das Glas mit Keimen zu bilden, und
- (b) das Glas mit Keimen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 640 bis 740°C unterworfen, um die Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase zu bilden.

Die Dauer der bei (a) und (b) durchgeführten Wärmebehandlungen ist bevorzugt wie oben angegeben.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte mindestens eine Wärmebehandlung kann auch im Rahmen eines Heißpressens oder Aufsinterns des erfindungsgemäßen Glases oder der erfindungsgemäßen Glaskeramik erfolgen.

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 die Glaskeramik oder das Glas durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung zur gewünschten dentalen Restauration verformt 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.

5 Es können für das Verpressen das erfindungsgemäße Ausgangsglas und insbesondere das erfindungsgemäße Glas mit Keimen, die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik verwendet werden. Dabei können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken insbesondere in

10 Form von Rohlingen, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden.

Die maschinelle Bearbeitung erfolgt üblicherweise durch

15 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 Glas mit

20 Keimen, die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-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

25 dichtgesinterter Form, eingesetzt werden. Für die maschinelle Bearbeitung wird bevorzugt die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und Lithiumdisilikat-Glaskeramik verwendet. Die Lithiumdisilikat-Glaskeramik kann auch in einer noch nicht vollständig kristallisierten Form eingesetzt werden, die durch

30 Wärmebehandlung bei niedrigerer Temperatur erzeugt wurde. Dies bietet den Vorteil, dass eine leichtere maschinelle Bearbeitung und damit der Einsatz von einfacheren Apparaten zur maschinellen Bearbeitung möglich ist. Nach der maschinellen Bearbeitung eines solchen teilkristallisierten Materials wird

35 dieses regelmäßig einer Wärmebehandlung bei höherer Temperatur und insbesondere 640 bis 740°C unterzogen, um weitere Kristallisation von Lithiumdisilikat hervorzurufen.

Allgemein kann nach der Herstellung der gewünscht geformten dentalen Restauration durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung diese insbesondere noch wärmebehandelt werden, um
5 eingesetzte Vorläufer, wie Ausgangsglas, Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik, in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln oder die Kristallisation von Lithiumdisilikat zu steigern steigern oder die Porosität, z.B. eines eingesetzten porösen Pulverpressling, zu vermindern.

10

Die erfindungsgemäße Glaskeramik und das erfindungsgemäße Glas eignen sich allerdings auch als Beschichtungsmaterial von z.B. Keramiken und Glaskeramiken. Die Erfindung ist daher ebenfalls auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Glases oder der
15 erfindungsgemäßen Glaskeramik zur Beschichtung von insbesondere Keramiken und Glaskeramiken gerichtet.

20

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

25

Dies kann insbesondere durch Aufsintern 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 die erfindungsgemäße Glaskeramik oder das erfindungsgemäße 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, aufgepresst. Hierzu können insbesondere die in der EP 231 773 beschriebenen Verfahren und der dort offenbarte Pressofen eingesetzt werden. Ein geeigneter
30 Ofen ist z.B. der Programat EP 5000 von Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein.

35

Es ist bevorzugt, dass nach Abschluss des Beschichtungsvorganges die erfindungsgemäße Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase vorliegt, da sie über besonders gute Eigenschaften verfügt.

5

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

15

Die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken können schließlich auch zusammen mit anderen Gläsern und Glaskeramiken gemischt werden, um Dentalmaterialien mit gewünscht
eingestellten Eigenschaften zu ergeben. Zusammensetzungen und
20 insbesondere Dentalmaterialien, die das erfindungsgemäße Glas oder die erfindungsgemäße Glaskeramik in Kombination mit mindestens einem anderen Glas und/oder einer anderen Glaskeramik enthalten, stellen daher einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar. Das erfindungsgemäße Glas oder die erfindungsgemäße
25 Glaskeramik können daher insbesondere als Hauptkomponente eines anorganisch-anorganischen Komposits oder in Kombination mit einer Vielzahl von anderen Gläsern und/oder Glaskeramiken verwendet werden, wobei die Komposite oder Kombinationen insbesondere als Dentalmaterialien eingesetzt werden können.
30 Besonders bevorzugt können die Kombinationen oder Komposite in Form von Sinterrohlingen vorliegen. Beispiele anderer Gläser und Glaskeramiken zur Herstellung anorganisch-anorganischer Komposite und von Kombinationen sind in DE 43 14 817, DE 44 23 793, DE 44 23 794, DE 44 28 839, DE 196 47 739, DE 197 25 553,
35 DE 197 25 555, DE 100 31 431 und DE 10 2007 011 337 offenbart. Diese Gläser und Glaskeramiken gehören zur Silikat-, Borat-, Phosphat- oder Alumosilikat-Gruppe. Bevorzugte Gläser und

Glaskeramiken sind vom $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ -Typ (mit kubischen oder tetragonalen Leucit-Kristallen), $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -Typ, Alkali-Silikat-Typ, Alkali-Zink-Silikat-Typ, Silico-Phosphat-Typ, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Typ und/oder Lithium-Alumo-Silikat-Typ (mit Spodumen-
5 Kristallen). Durch Vermischen derartiger Gläser oder Glaskeramiken mit den erfindungsgemäßen Gläsern und/oder Glaskeramiken kann beispielsweise der Wärmeausdehnungskoeffizient in einem breiten Bereich von 6 bis $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in gewünschter
10 Weise eingestellt werden.

10

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

BeispieleBeispiele 1 bis 14 - Zusammensetzung und Kristallphasen

- 5 Es wurden insgesamt 14 erfindungsgemäße Gläser und Glaskeramiken mit der aus Tabelle I angegebenen Zusammensetzung über Erschmelzung entsprechender Ausgangsgläser und anschließende Wärmebehandlung zur gesteuerten Keimbildung und Kristallisation hergestellt.
- 10
- Dazu wurden zunächst die Ausgangsgläser im 100 bis 200 g Massstab aus üblichen Rohstoffen bei 1400 bis 1500°C erschmolzen, wobei das Erschmelzen sehr gut ohne Bildung von Blasen oder Schlieren möglich war. Durch Eingießen der
- 15 Ausgangsgläser in Wasser wurden Glasfritten hergestellt, die zur Homogenisierung anschließend ein zweites Mal bei 1450 bis 1550 °C für 1 bis 3 h geschmolzen wurden.
- Bei den Beispielen 1 bis 6 und 8 bis 14 wurden die erhaltenen
- 20 Glasschmelzen dann in vorgewärmte Formen gegossen, um Glasmonolithe zu erzeugen.
- Bei dem Beispiel 7 wurde die erhaltene Glasschmelze auf 1400°C abgekühlt und durch Eingießen in Wasser zu einem feinteiligen
- 25 Granulat umgewandelt. Das Granulat wurde getrocknet und zu einem Pulver mit einer Teilchengröße von < 90 µm gemahlen. Dieses Pulver wurde mit etwas Wasser befeuchtet und bei einem Pressdruck von 20 MPa zu einem Pulverpressling verpresst.
- 30 Die Glasmonolithe (Beispiele 1-6 und 8-14) sowie der Pulverpressling (Beispiel 7) wurden dann durch thermische Behandlung zu erfindungsgemäßen Gläsern und Glaskeramiken umgewandelt. Die angewendeten thermischen Behandlungen zur gesteuerten Keimbildung und gesteuerten Kristallisation sind
- 35 ebenfalls in Tabelle I angegeben. Dabei bedeuten

T_N und t_N	Angewendete Temperatur und Zeit für Keimbildung
T_C und t_C	Angewendete Temperatur und Zeit für Kristallisation von Lithiumdisilikat oder Lithiummetasilikat
LS	Lithiummetasilikat

10

Es ist ersichtlich, dass eine erste Wärmebehandlung im Bereich von 480 bis 520°C zur Bildung von Lithiumsilikat-Gläsern mit Keimen führte und diese Gläser durch eine weitere Wärmebehandlung bei bereits 640 bis 740°C zu Glaskeramiken mit Lithiumdisilikat oder Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase kristallisierten, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen festgestellt wurde.

20

Die erzeugten Lithiumsilikat-Glaskeramiken konnten sehr gut maschinell in einem CAD/CAM-Verfahren oder durch Heißpressen in die Form verschiedener Dentalrestaurationen gebracht werden, die bei Bedarf noch mit einer Verblendung versehen wurden.

25

Ebenfalls konnten sie durch Heißpressen als Beschichtungen auf insbesondere Dentalrestaurationen aufgebracht werden, z.B. um diese in gewünschter Weise zu verblenden.

30

Beispiel 15 - Verarbeitung über Pulverpresslinge

Die Glaskeramiken gemäß den Beispielen 1 und 11 wurden zu Pulvern mit einer mittleren Korngröße von < 90 µm aufgemahlen.

35

In einer ersten Variante wurden die erhaltenen Pulver mit oder ohne Presshilfsmittel zu Pulverpresslingen verpresst und diese wurden bei Temperaturen von 800 bis 1100°C teil- oder

dichtgesintert und danach maschinell oder durch Heisspressen zu Dentalrestaurationen weiterverarbeitet.

5 In einer zweiten Variante wurden die erhaltenen Pulver mit oder ohne Presshilfsmittel zu Pulverpresslingen verpresst und diese wurden dann maschinell oder durch Heisspressen zu Dentalrestaurationen weiterverarbeitet. Insbesondere die nach der maschinellen Bearbeitung erhaltenen Dentalrestaurationen wurden danach bei Temperaturen von 900 bis 1100 °C
10 dichtgesintert.

Mit beiden Varianten konnten insbesondere Kronen, Kappen, Teilkronen und Inlays sowie Beschichtungen auf Dentalkeramiken und Dentalglaskeramiken hergestellt werden.
15

Beispiel 16 - Heisspressen von Glas mit Keimen

Es wurde ein Glas mit der Zusammensetzung gemäß Beispiel 7
20 hergestellt, indem entsprechende Rohstoffe in Form von Oxiden und Carbonaten 30 min in einem Turbula-Mischer gemischt und anschließend bei 1450°C für 120 min in einem Platintiegel erschmolzen wurden. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen, um ein feinteiliges Glasgranulat zu erhalten. Dieses Glasgranulat
25 wurde erneut bei 1530°C für 150 min geschmolzen, um eine Glasschmelze mit besonders hoher Homogenität zu erhalten. Die Temperatur wurde für 30 min auf 1500°C abgesenkt und anschließend wurden zylindrische Glasrohlinge mit einem
30 Durchmesser von 12.5mm in vorgeheizte, teilbare Stahlformen oder Graphitformen gegossen. Danach wurden die erhaltenen Glaszylinder bei 500°C keimgebildet und entspannt.

Die keimgebildeten Glaszylinder wurden dann durch Heisspressen bei einer Presstemperatur von 970°C und einer Pressdauer von 6
35 min unter Verwendung eines Pressofens EP600, Ivoclar Vivadent AG, zu dentalen Restaurationen, wie Inlays, Onlays, Veneers, Teilkronen, Kronen, Laminiers und Laminats verarbeitet. Als

Hauptkristallphase konnte jeweils Lithiumdisilikat nachgewiesen werden.

Tabelle I

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	73.8	69.4	76.4	73.7	73.8	78.4	78.1
Li ₂ O	15.3	19.7	12.7	15.3	15.3	16.3	16.3
P ₂ O ₅	3.4	3.4	3.4	7.0	0.5	3.3	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	3.5	3.5	3.5	2.0	5.2	-	-
TiO ₂	4.0	4.0	4.0	2.0	5.2	-	5.6
CeO ₂	-	-	-	-	-	2.0	-
GeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-
Rb ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
Cs ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-
Ag ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
Pd	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ /Li ₂ O Molverhältnis	2.39	1.75	3.00	2.39	2.39	2.39	2.39
Optische Eigenschaften (nach Giessen)	Trübglas	transparent	transparent	transparent	transparent	transparent	transparent
T _g / °C	489	482	495	479	503	483	483
T _N / °C	510	500	510	500	520	500	500
t _N / min.	10	10	10	10	10	10	10
T _C / °C	680	700	700	740	680	650	680
t _C / min.	20	20	20	20	20	20	40
Hauptkristallphasen _{RT-XRD}	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium- metasilikat
Andere Kristallphasen	Li ₂ SiO ₃ , Cristobalit	Li ₂ SiO ₃ , Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₂ SiO ₃ , Li ₃ PO ₄	LS	-	-

Beispiel	8	9	10	11	12	13	14
Zusammensetzung	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	75.75	75.75	58.8	72.8	78.4	70.2	73.9
Li ₂ O	15.8	15.8	15.3	15.1	16.3	14.5	15.3
P ₂ O ₅	-	-	3.4	3.6	3.3	3.2	3.3
Al ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	-	-	2.9	-
ZrO ₂	5.4	5.4	-	2.5	-	5.0	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	3.0
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-
GeO ₂	-	-	15.0	-	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	-	2.0	-	-
Rb ₂ O	-	-	-	2.0	-	4.3	-
Cs ₂ O	-	-	4.5	-	-	-	4.5
CaO	-	-	-	3.8	-	-	-
Ag ₂ O	-	-	-	0.2	-	-	-
Pd	0.05	-	-	-	-	-	-
Au	-	0.05	-	-	-	-	-
SiO ₂ /Li ₂ O Molverhältnis	2.39	2.39	1.94	2.40	2.40	2.40	2.40
Optische Eigenschaften (nach Giessen)	transparent	Trübglass	transparent	transparent	Trübglass	transparent	transparent
T _g / °C	489	486	459	462	472	485	479
T _N / °C	510	510	480	490	490	500	500
t _N / min.	10	10	10	10	10	10	10
T _C / °C	620	620	640	700	640	700	700
t _C / min.	30	30	30	20	20	20	20
Hauptkristallphase	Lithium- metasilikat	Lithium- metasilikat	Lithium- metasilikat	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium- disilikat	Lithium-disilikat
Andere Kristallphasen	-	-	-	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄

Patentansprüche

1. Lithiumsilikat-Glaskeramik, die
vierwertiges Metalloxid ausgewählt aus ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , GeO_2 , SnO_2 und Mischungen davon,
mindestens 12,1 Gew.-% Li_2O ,
weniger als 0,1 Gew.-% La_2O_3 ,
weniger als 1,0 Gew.-% K_2O und
weniger als 2,0 Gew.-% Na_2O

enthält.
2. Glaskeramik nach Anspruch 1, wobei Lithiumsilikat-Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 6,1 Gew.-% ZrO_2 enthält.
3. Glaskeramik nach Anspruch 1 oder 2, wobei Glaskeramik ausgenommen ist, die mindestens 8,5 Gew.-% Übergangsmetalloxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit der Ordnungszahl 41-79 und Mischungen dieser Oxide enthält.
4. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die weniger als 0,5 insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% K_2O enthält und bevorzugt im Wesentlichen frei von K_2O ist.
5. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die weniger als 1,0, insbesondere weniger als 0,5, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% Na_2O enthält und im Wesentlichen frei von Na_2O ist.
6. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die im Wesentlichen frei von La_2O_3 ist.
7. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die das vierwertige Metalloxid oder Mischungen davon in einer

- 24 -

Menge von 0,1 bis 15, insbesondere 2,0 bis 15,0 und bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% enthält.

8. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase aufweist und insbesondere mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 15 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen aufweist.
9. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase aufweist und insbesondere mehr als 10 Vol.-%, bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen aufweist.
10. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die 55,0 bis 82,0, insbesondere 58,0 bis 80,0, bevorzugt 60,0 bis 80,0 und ganz besonders bevorzugt 67,0 bis 79,0 Gew.-% SiO₂ enthält.
11. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die 12,5 bis 20,0 und insbesondere 15,0 bis 17,0 Gew.-% Li₂O enthält.
12. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 11, die 0 bis 10,0, insbesondere 0,5 bis 9,0 und bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-% P₂O₅ enthält.
13. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die mindestens eine und bevorzugt alle folgenden Komponenten enthält:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	58,5 bis 79,0
Li ₂ O	12,5 bis 20,0
vierwertiges Metall-oxid oder Mischungen	2,0 bis 15,0
P ₂ O ₅	0 bis 7,0, insbesondere 0,5 bis 7,0
Al ₂ O ₃	0 bis 6,0, insbesondere 0,5 bis 3,5.

14. Lithiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase aufweist und eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens $1,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und insbesondere mehr als $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ hat.
15. Lithiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die SiO_2 und Li_2O in einem Molverhältnis von 1,7 bis 3,1 und insbesondere 1,75 bis 3,0 oder einem Molverhältnis von mindestens 2,2, insbesondere von 2,3 bis 2,5 und bevorzugt von etwa 2,4 enthält.
16. Ausgangsglas, das die Komponenten der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 10 bis 13 oder 15 enthält.
17. Lithiumsilikatglas mit Keimen, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind, wobei das Glas die Komponenten der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 10 bis 13 oder 15 enthält.
18. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder Glas nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Glas und die Glaskeramik in Form von einem Pulver, einem Granulat, einem Rohling oder einer dentalen Restauration vorliegen.
19. Verfahren zu Herstellung der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 oder 18 oder des Glases gemäß Anspruch 17 oder 18, bei dem das Ausgangsglas gemäß Anspruch 16 oder 18, das Glas mit Keimen gemäß Anspruch 17 oder 18 oder die Glaskeramik mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase gemäß einem der Ansprüche 8, 10 bis 15 oder 18 mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 950°C , insbesondere 450 bis 750 und bevorzugt 480 bis 740°C unterzogen wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem

- 26 -

(a) das Ausgangsglas einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 480 bis 520°C unterworfen wird, um das Glas mit Keimen zu bilden, und

(b) das Glas mit Keimen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 640 bis 740°C unterworfen wird, um die Glaskeramik mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase zu bilden.

21. Verwendung der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder des Glases nach einem der Ansprüche 16 bis 18 als Dentalmaterial und insbesondere zur Beschichtung dentaler Restaurationen und bevorzugt zur Herstellung dentaler Restaurationen.
22. Verwendung zur Herstellung dentaler Restaurationen nach Anspruch 21, wobei die Glaskeramik oder das Glas durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung zur gewünschten dentalen Restauration, insbesondere Brücke, Inlay, Onlay, Veneer, Teilkrone, Krone, Schale oder Abutment verformt wird.