(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
19. November 2015 (19.11.2015)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/173230 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C03C 3/095 (2006.01) *C03C 8/08* (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) *C03C 10/00* (2006.01)
C03C 3/112 (2006.01) *A61K 6/00* (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)
C03C 4/12 (2006.01) *A61K 6/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/060457

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2015 (12.05.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14168181.7 13. Mai 2014 (13.05.2014) EP

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

(72) Erfinder: **KROLIKOWSKI, Sebastian**; Seidenstrasse 4, CH-8853 Lachen (CH). **RAMPF, Markus**; Rathausplatz 2, CH-8853 Lachen (CH). **RITZBERGER, Christian**; Spitalstrasse 60, CH-9472 Grabs (CH). **BÜRKE, Harald**; Bardella 5a, A-6820 Frastanz (AT). **HÖLAND, Wolfram**; Im Aescherle 26, CH-9494 Schaan (LI). **SCHWEIGER, Marcel**; Güterstrasse 16, CH-7000 Chur (CH).

(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

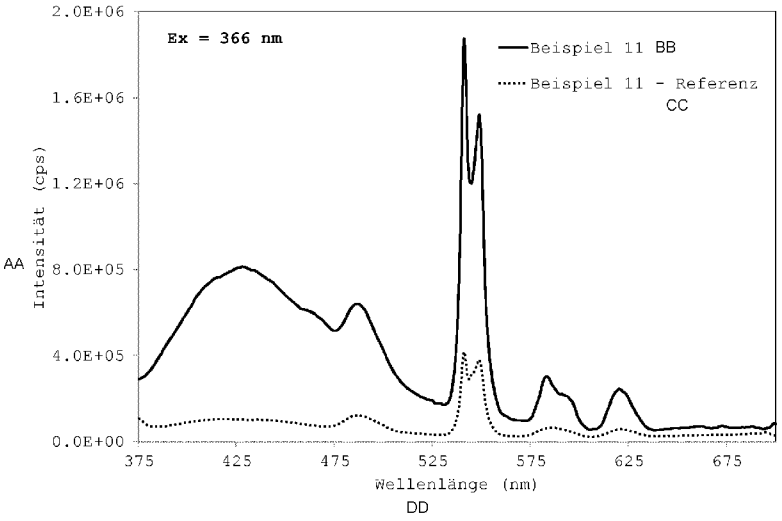
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM SILICATE GLASSES AND LITHIUM SILICATE GLASS CERAMICS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUMSILIKATGLÄSERN UND LITHIUMSILIKAT-GLASKERAMIKEN

Fig. 2



AA Intensity (cps)
BB Example 11
CC Example 11 - Reference
DD Wavelength (nm)

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing a lithium silicate glass or a lithium silicate glass ceramic containing cerium ions and which is particularly suitable for the production of dental restorations having fluorescence properties largely corresponding to those of natural teeth. The invention further relates to a lithium silicate glass and a lithium silicate glass ceramic obtainable according to the invention which are suitable for use as dental material and particularly for the production of dental restorations, and a glass-forming composition which is suitable for use in the method according to the invention.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikatglases oder einer Lithiumsilikat-Glaskeramik, die Cer-Ionen enthalten und sich insbesondere zur Herstellung von Dentalrestaurationen eignen, deren Fluoreszenzeigenschaften weitgehend denen der natürlichen Zähne entsprechen. Die Erfindung betrifft auch ein Lithiumsilikatglas und eine Lithiumsilikat-Glaskeramik, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, deren Verwendung als Dentalmaterial und insbesondere zur Herstellung dentaler Restaurationen, sowie eine glasbildende Zusammensetzung, die zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist.

WO 2015/173230 A1

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Herstellung von Lithiumsilikatgläsern und Lithiumsilikat-Glaskeramiken

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikatglases oder einer Lithiumsilikat-Glaskeramik, die Cer-Ionen enthalten und sich insbesondere zur Herstellung von Dentalrestaurationen eignen, deren Fluoreszenzeigenschaften weitgehend denen der natürlichen Zähne entsprechen. Die Erfindung betrifft auch ein Lithiumsilikatglas und eine Lithiumsilikat-Glaskeramik, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, deren Verwendung als Dentalmaterial und insbesondere zur Herstellung dentaler Restaurationen, sowie eine glasbildende Zusammensetzung, die zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist.

Lithiumsilikat-Glaskeramiken werden in der Zahnheilkunde aufgrund ihrer hohen Transluzenz und sehr guten mechanischen Eigenschaften insbesondere zur Herstellung von Dentalkronen und kleinen Brücken eingesetzt. Die bekannten Lithiumsilikat-Glaskeramiken enthalten

üblicherweise als Hauptkomponenten SiO_2, Li_2O, Al_2O_3, Na_2O oder K_2O und Keimbildner wie P_2O_5.

EP 0 916 625 A1 beschreibt transluzente Lithiumdisilikat-Glaskeramik-Produkte, die als Rohlinge herstellbar sind und insbesondere durch plastische Verformung unter Druck- und Wärmeeinwirkung oder spanende Bearbeitung zu geformten transluzenten Dentalprodukten mit hoher Festigkeit verarbeitet werden können. Zur Herstellung der Lithiumdisilikat-Glaskeramik-Produkte wird zunächst eine Schmelze eines Ausgangsglases erzeugt, welches die Komponenten SiO_2, Li_2O, La_2O_3 und/oder Al_2O_3 und MgO und/oder ZnO enthält. Diese Schmelze wird in geeigneter Weise geformt und abgekühlt und mindestens einer Wärmebehandlung unterzogen, um ein Glaskeramik-Produkt in Form eines Rohlings zu erhalten. Um die Farbe der Glaskeramik-Produkte an die Farbe des natürlichen Zahnmaterials anzupassen, kann das Ausgangsglas ferner Farb- und Fluoreszenzkomponenten aufweisen, welche vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus CeO_2, V_2O_5, Fe_2O_3, MnO_2, TiO_2, Y_2O_3, Er_2O_3, Tb_4O_7, Eu_2O_3, Yb_2O_3, Gd_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Dy_2O_3, Ag_2O, SnO_2 und Ta_2O_5 ausgewählt sind.

EP 1 505 041 A1 beschreibt Lithiummetasilikat-Glaskeramiken, die insbesondere mittels CAD/CAM-Verfahren zu Dentalrestaurationen verarbeitet werden und durch eine anschließende Wärmebehandlung in hochfeste Lithiumdisilikat-Glaskeramiken umgewandelt werden können. Zur Herstellung der Glaskeramiken wird zunächst eine Schmelze eines Ausgangsglases gebildet, das SiO_2, Li_2O, Al_2O_3, K_2O und einen Keimbildner wie P_2O_5 als Hauptkomponenten enthält. Die Schmelze des Ausgangsglases wird in geeigneter Weise geformt und abgekühlt und einer zweifachen Wärmebehandlung unterzogen, um ein Glaskeramik-Produkt in Form eines Rohlings zu erhalten. Das Ausgangsglas kann unter anderem farbgebende und fluoreszierende Metalloxide aufweisen. Dabei ist das Metall vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Ta, Tb, Y, La, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe und Mn ausgewählt, wobei in den Beispielen die Oxide TiO_2, V_2O_5, Fe_2O_3, MnO_2, CeO_2, Y_2O_3, La_2O_3, Pr_2O_3, Ta_2O_5, Tb_4O_7 und Er_2O_3 eingesetzt

werden. Ähnliche Lithiumsilikat-Glaskeramiken sind in EP 1 688 398 A1 beschrieben.

Aus W. Buchalla, "Comparative Fluorescence Spectroscopy Shows Differences in Non-Cavitated Enamel Lesions", Caries Res. 2005, 39, 150-156 ist bekannt, dass natürliche Zähne unter ultraviolettem Licht eine bläulich-weiße Fluoreszenz mit Wellenlängen im Bereich von 400 bis 650 nm zeigen.

Rukmani et al., J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90, 706-711, beschreiben den Einfluss von V- und Mn-Färbemitteln auf das Kristallisationsverhalten und die optischen Eigenschaften von Ce-dotierten Lithiumdisilikat-Glaskeramiken. Zur Herstellung der Glaskeramiken wird eine Mischung aus den Ausgangsmaterialien SiO_2, ZrO_2, Li_2CO_3, K_2CO_3, $MgCO_3$ und $Al(PO_3)_3$ mit CeO_2, V_2O_5 und MnO_2 gemischt, die Mischung bei 1500°C in Platintiegeln geschmolzen, abgekühlt und anschließend in einem Röhrenofen unter Luftzufuhr mehreren Wärmebehandlungen unterzogen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Lithiumsilikat-Glaskeramiken unzureichende Fluoreszenzeigenschaften aufweisen und insbesondere unter UV-Licht die Fluoreszenzeigenschaften des natürlichen Zahnmaterials nicht in ausreichendem Maße imitieren können. Dadurch werden aus solchen Glaskeramiken hergestellte Dentalrestaurationen insbesondere unter dem Einfluss von UV-Licht als Restaurationen erkennbar oder werden als Zahnlücken oder Defekte wahrgenommen.

Ausgehend von den oben beschriebenen Nachteilen der bereits bekannten Glaskeramiken liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Glaskeramik zur Verfügung zu stellen, die eine mit dem natürlichen Zahnmaterial vergleichbare Fluoreszenz zeigt und zur Herstellung von Dentalrestaurationen geeignet ist, welche die Farb- und Fluoreszenzeigenschaften des natürlichen Zahnmaterials insbesondere auch unter UV-Licht weitgehend imitieren können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikatglases oder einer Lithiumsilikat-Glaskeramik, welches einen Schritt umfasst, bei dem eine Schmelze eines Ausgangsglases, das Cer-Ionen enthält, reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wird.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von Lithiumsilikatgläsern und Lithiumsilikat-Glaskeramiken ermöglicht, die gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Fluoreszenzeigenschaften insbesondere unter Einwirkung von UV-Licht zeigen.

Ohne Beschränkung auf eine bestimmte Theorie wird angenommen, dass es in Glasschmelzen, die Cer-Ionen enthalten, zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Ce^{3+}-Ionen und Ce^{4+}-Ionen kommt. Weiter wird davon ausgegangen, dass die reduzierenden Bedingungen, denen das Ausgangsglas in dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgesetzt wird, dieses Verhältnis zugunsten von Ce^{3+}-Ionen verschiebt, welche aufgrund von 5d→4f-Übergängen eine Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 320 bis 500 nm zeigen. Diese Fluoreszenz ist in besonderer Weise geeignet, die Fluoreszenzeigenschaften des natürlichen Zahnmaterials zu imitieren.

In der Regel beinhaltet das erfindungsgemäße Verfahren, dass die Schmelze des Ausgangsglases mit mindestens einem reduzierenden Mittel umgesetzt wird. Als reduzierende Mittel kommen grundsätzlich alle Mittel in Frage, die unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reduktion von Ce^{4+}-Ionen zu Ce^{3+}-Ionen in der Lage sind. Dabei sind solche reduzierenden Mittel bevorzugt, die nach der Reduktion rückstandsfrei aus der Glasschmelze entfernt werden können.

Insbesondere sind gasförmige reduzierende Mittel sowie reduzierende Mittel bevorzugt, die unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen

Verfahrens nach der Reduktion aus der Glasschmelze ausgebrannt werden. Beispiele für gasförmige reduzierende Mittel sind Gase, die Wasserstoff und bevorzugt Mischungen von Wasserstoff und Stickstoff enthalten. Beispiele für reduzierende Mittel sind ferner Stoffe, die mindestens ein oxidierbares Kohlenstoffatom enthalten, insbesondere Kohlenstoff, beispielsweise Graphit, organische Salze, Kohlenhydrate und Getreidemehle.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Schmelze des Ausgangsglases aus einer glasbildenden Zusammensetzung gebildet, die SiO_2, Li_2O, Keimbildner, eine Cerverbindung und mindestens ein reduzierendes Mittel enthält. Dabei ist als das mindestens eine reduzierende Mittel eine Verbindung bevorzugt, die mindestens ein oxidierbares Kohlenstoffatom enthält und vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus organischen Salzen, Kohlenhydraten und Getreidemehlen ausgewählt ist. Beispiele für besonders geeignete organische Salze sind Acetylacetonate.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als reduzierendes Mittel ein Ceracetylacetonat, insbesondere Cer(III)-acetylacetonat verwendet. Gemäß dieser Ausführungsform stellt die Cerverbindung zugleich das mindestens eine reduzierende Mittel dar.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine reduzierende Mittel ein reduzierendes Gas, wobei das Gas vorzugsweise Wasserstoff enthält und bevorzugt Wasserstoff und Stickstoff enthält. Besonders geeignet sind Mischungen von Wasserstoff und Stickstoff, die etwa 5 Vol.-% Wasserstoff enthalten und auch als Formiergas bezeichnet werden. Dabei kann das Ausmaß der Reduktion über die Menge des zugeführten Gases und insbesondere über die Flussrate und Dauer der Zuführung des Gases gesteuert werden. Vorzugsweise beträgt die Menge der wirksamen Komponente des reduzierenden Gases, vorzugsweise Wasserstoff, 0,05 bis 5 l/min, insbesondere 0,1 bis 1 l/min und bevorzugt 0,2 bis

0,5 l/min, für eine Dauer von 10 bis 180 min, insbesondere 20 bis 120 min und bevorzugt 30 bis 90 min.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass das Ausgangsglas 0,1 bis 7,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5,0 Gew.-% und bevorzugt 1,0 bis 4,0 Gew.-% Cer-Ionen, berechnet als CeO_2, enthält.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Schmelze des Ausgangsglases aus einer glasbildenden Zusammensetzung gebildet, die mindestens eine Cer(III)-Verbindung und mindestens eine Cer(IV)-Verbindung enthält. Dabei kann durch die Variation des Verhältnisses von Cer(III)-Verbindung zu Cer(IV)-Verbindung das Verhältnis von Ce^{3+}-Ionen und Ce^{4+}-Ionen in dem erhaltenen Lithiumsilikatglas oder der Lithiumsilikat-Glaskeramik zusätzlich eingestellt werden. Zudem bewirken Ce^{4+}-Ionen eine Gelbfärbung des Lithiumsilikatmaterials. Somit wird eine besonders gute Imitation der Fluoreszenz- und Farbeigenschaften des natürlichen Zahnmaterials ermöglicht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die glasbildende Zusammensetzung 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3,0 und bevorzugt 1,5 bis 2,0 Gew.-% Cer(III)-Verbindung, berechnet als Ce_2O_3, und 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3,0 und bevorzugt 1,5 bis 2,0 Gew.-% Cer(IV)-Verbindung, berechnet als CeO_2. Es ist weiter bevorzugt, dass das Massenverhältnis von Cer(III)-Verbindung, berechnet als Ce_2O_3, zu Cer(IV)-Verbindung, berechnet als CeO_2, im Bereich von 5:1 bis 1:5, insbesondere 2:1 bis 1:2 und bevorzugt 1,25:1 bis 1:1,25 liegt.

Das Ausgangsglas enthält ferner mindestens die zur Bildung einer Lithiumsilikat-Kristallphase erforderlichen Komponenten SiO_2, Li_2O und Keimbildner.

Bevorzugt enthält das Ausgangsglas 55,0 bis 75,0 Gew.-%, insbesondere 59,0 bis 73,0 Gew.-%, bevorzugt 60,0 bis 71,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 69 Gew.-% SiO_2.

Außerdem ist ein Ausgangsglas bevorzugt, das 9,0 bis 21,0 Gew.-%, insbesondere 13,0 bis 19,0 Gew.-% und bevorzugt 11,0 bis 15,0 Gew.-% Li_2O enthält.

Weiter hat es sich als besonders bevorzugt erwiesen, wenn das Ausgangsglas 0,5 bis 12,0 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 7,0 Gew.-% Keimbildner enthält. Bevorzugte Keimbildner sind P_2O_5, TiO_2, Nb_2O_5, Metalle, z.B. Pt, Pd, Au und Ag, und Mischungen davon. Besonders bevorzugt enthält das Ausgangsglas P_2O_5 als Keimbildner.

Das Ausgangsglas enthält bevorzugt weiteres Alkalimetalloxid in einer Menge von 1,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 7,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,0 bis 5,0 Gew.-%. Der Begriff "weiteres Alkalimetalloxid" bezeichnet Alkalimetalloxid mit Ausnahme von Li_2O. Das weitere Alkalimetalloxid ist insbesondere Na_2O, K_2O, Cs_2O und/oder Rb_2O und ist besonders bevorzugt K_2O. Es ist bevorzugt, dass das Ausgangsglas weniger als 2,0 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,0 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt im Wesentlichen kein Na_2O enthält.

Weiter ist es bevorzugt, dass das Ausgangsglas bis zu 5,0 Gew.-% Erdalkalimetalloxid enthält, wobei das Erdalkalimetalloxid insbesondere CaO, BaO, MgO, SrO oder eine Mischung davon ist.

Es ist weiter ein Ausgangsglas bevorzugt, das 0,5 bis 5,0, insbesondere 2,5 bis 7,0 und bevorzugt 2,5 bis 3,5 Gew.-% Oxid dreiwertiger Elemente enthält, wobei dieses Oxid insbesondere ausgewählt ist aus Al_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, Bi_2O_3 und Mischungen davon, und bevorzugt Al_2O_3 ist.

Besonders bevorzugt ist ein Ausgangsglas, das mindestens eine und bevorzugt alle der folgenden Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO_2	55,0 bis 75,0, insbesondere 59,0 bis 73,0
Li_2O	9,0 bis 21,0, insbesondere 13,0 bis 19,0
M_2O	1,0 bis 12,0, insbesondere 2,0 bis 5,0
Al_2O_3	0,5 bis 5,0, insbesondere 2,5 bis 3,5
P_2O_5	0,5 bis 12,0, insbesondere 2,5 bis 7,0,

wobei M_2O aus der Gruppe bestehend aus Na_2O, K_2O, Rb_2O und Cs_2O ausgewählt ist und vorzugsweise K_2O ist.

Das Ausgangsglas kann darüber hinaus noch Zusatzkomponenten enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus Oxiden vierwertiger Elemente, weiteren Oxiden fünfwertiger Elemente, Oxiden sechswertiger Elemente, Schmelzbeschleunigern sowie weiteren Färbemitteln und Fluoreszenzmitteln.

Der Begriff "weitere Oxide vierwertiger Elemente" bezeichnet Oxide vierwertiger Elemente mit Ausnahme von SiO_2. Beispiele für weitere Oxide vierwertiger Elemente sind ZrO_2, SnO_2 und GeO_2. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Ausgangsglas 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und am meisten bevorzugt 4 bis 6 Gew.-% ZrO_2.

Der Begriff "weitere Oxide fünfwertiger Elemente" bezeichnet Oxide fünfwertiger Elemente mit Ausnahme von P_2O_5. Ein Beispiel für ein weiteres Oxid fünfwertiger Elemente ist Bi_2O_5.

Beispiele für Oxide sechswertiger Elemente sind WO_3 und MoO_3.

Bevorzugt ist eine Glaskeramik, die mindestens ein weiteres Oxid vierwertiger Elemente, ein weiteres Oxid fünfwertiger Elemente oder ein Oxid sechswertiger Elemente enthält.

Beispiele für Schmelzbeschleuniger sind Fluoride.

Beispiele für weitere Färbemittel und Fluoreszenzmittel sind Oxide von d- und f-Elementen, wie z.B. die Oxide von Sc, Ti, V, Mn, Fe, Ag, Ta, W, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm und Yb und insbesondere von V, Mn, Eu, Dy, Er und Tm.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das Ausgangsglas ferner Terbium-Ionen. Bevorzugt enthält das Ausgangsglas 0,05 bis 2,0, insbesondere 0,1 bis 1,5, bevorzugt 0,2 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 Gew.-% Terbium-Ionen, berechnet als Tb_4O_7. Es hat sich überraschend gezeigt, dass erfindungsgemäß durch Kombination von Cer-Ionen und Terbium-Ionen Lithiumsilikatgläser und Lithiumsilikat-Glaskeramiken erhalten werden können, deren Fluoreszenz- und Farbeigenschaften die des natürlichen Zahnmaterials besonders gut imitieren können. Besonders überraschend ist dabei, dass bei den erfindungsgemäß hergestellten Gläsern und Glaskeramiken die durch die Cer-Ionen hervorgerufene Fluoreszenz auch in Anwesenheit von Terbium-Ionen weitgehend bestehen bleibt, obwohl im Stand der Technik eine Verringerung oder gar Auslöschung der durch Cer-Ionen hervorgerufenen Fluoreszenz bei Anwesenheit von d-Elementen beobachtet wurde.

Die Bildung der Schmelze des Ausgangsglases erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von insbesondere 1300 bis 1600°C. Dabei wird insbesondere so vorgegangen, dass eine Mischung von geeigneten Ausgangsmaterialien, wie z.B. Carbonaten, Oxiden, Phosphaten und Fluoriden, bei Temperaturen von 1300 bis 1600°C für 2 bis 10 h erschmolzen wird. Im Falle der Verwendung eines Gases als reduzierendes Mittel wird die so erhaltene Glasschmelze mit dem Gas durchströmt. Anschließend kann die erhaltene Glasschmelze zur Erzielung einer besonders hohen Homogenität in Wasser gegossen werden, um ein Glasgranulat zu bilden, und das erhaltene Granulat dann erneut aufgeschmolzen werden.

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 zu einem Rohling, einem sogenannten Pulverpressling, gepresst werden. Schließlich kann das Ausgangsglas nach Granulierung auch zu einem Pulver verarbeitet werden.

Anschließend kann 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 werden. Es ist bevorzugt, dass zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 600°C eine erste Wärmebehandlung durchgeführt wird, um ein Glas mit Keimen herzustellen, welche zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind. Dieses Glas 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.

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

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Glaskeramik weist bevorzugt Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase auf. In einer Ausführungsform enthält die Glaskeramik mehr als 10 Vol.-%, bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen, bezogen auf die gesamte Glaskeramik.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Glaskeramik Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase auf. In einer Ausführungs-

form enthält die Glaskeramik mehr als 10 Vol.-%, bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen, bezogen auf die gesamte Glaskeramik.

Die Erfindung betrifft ferner ein Lithiumsilikatglas, ein Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen und eine Lithiumsilikat-Glaskeramik, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Bevorzugte Ausführungsformen für das Lithiumsilikatglas, das Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen und die Lithiumsilikat-Glaskeramik ergeben sich aus den oben für das erfindungsgemäße Verfahren beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Lithiumsilikatglas, ein Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen und eine Lithiumsilikat-Glaskeramik, die eine Fluoreszenzintensität bei 430 nm und/oder im Wellenlängenbereich von 400 bis 460 nm (Fläche unter der Kurve) aufweisen, die mindestens das 1,5-fache, insbesondere mindestens das 2-fache, bevorzugt mindestens das 4-fache, besonders bevorzugt mindestens das 6-fache, der entsprechenden Fluoreszenzintensität einer Referenzprobe beträgt,

wobei die Referenzprobe dadurch erhältlich ist, dass ein Ausgangsglas mit der Zusammensetzung 71,3 Gew.-% SiO_2, 15,1 Gew.-% Li_2O, 3,2 Gew.-% K_2O, 3,5 Gew.-% Al_2O_3, 3,3 Gew.-% P_2O_5, 1,5 Gew.-% CeO_2 und 0,7 Gew.-% Tb_4O_7 im 200 g Maßstab aus geeigneten Rohstoffen in einem Platin-Rhodium-Tiegel bei 1500°C für 1 h erschmolzen wird, 30 g der Glasschmelze in eine vorgewärmte Form gegossen werden, um einen Glasblock zu erzeugen, und der Glasblock durch aufeinanderfolgende Temperaturbehandlungen bei 500°C für 10 min, 700°C für 20 min und 850°C für 10 min in eine Glaskeramik umgewandelt wird, wobei die Aufheizraten zwischen den Temperaturbehandlungen jeweils 30 K/min betragen.

Bevorzugt weisen das Lithiumsilikatglas und die Lithiumsilikat-Glaskeramik ferner eine Fluoreszenzintensität bei 541 nm und/oder im Wellenlängenbereich von 535 bis 555 nm (Fläche unter der Kurve) auf, die mindestens das 1,5-fache, insbesondere mindestens das 2-fache, bevorzugt mindestens das 3-fache, besonders bevorzugt mindestens das 4-fache, der entsprechenden Fluoreszenzintensität einer Referenzprobe beträgt, wobei die Referenzprobe wie oben beschrieben erhältlich ist.

Besonders bevorzugt sind Lithiumsilikatgläser und Lithiumsilikat-Glaskeramiken, die eine Fluoreszenzintensität im Wellenlängenbereich von 375 bis 700 nm (Fläche unter der Kurve) aufweisen, die mindestens das 1,5-fache, insbesondere mindestens das 2-fache, bevorzugt mindestens das 3-fache, besonders bevorzugt mindestens das 4-fache, der entsprechenden Fluoreszenzintensität einer Referenzprobe beträgt, wobei die Referenzprobe wie oben beschrieben erhältlich ist.

Die Messung der Fluoreszenz erfolgt typischerweise an Plättchen mit den Abmessungen 17.9 mm x 15.9 mm x 2 mm, deren Oberfläche mit einer APEX-Schleifscheibe (0,5 µm) poliert wurde, mittels eines Fluoreszenz-Spektrometers vom Typ FL1039 (Horiba Jobin Yvon GmbH) mit einer 450 W Xenon-Lampe, einem Anregungsmonochromator (Spaltbreite 1 nm, Anregungswellenlänge 366 nm), einem Emissionsmonochromator (Spaltbreite 1,5 nm, Scanbereich 372 bis 700 nm, Inkrement 1 nm) und einem Photomultiplier-Detektor (Integrationszeit 1 s) vom Typ PMT 1424M (Horiba Jobin Yvon GmbH). Das Plättchen wird dabei typischerweise in einem Winkel von 30° zum Anregungsmonochromator platziert und die Emission in einem Winkel von 90° zum Anregungsmonochromator mit einem optischen 5% Neutral Density Filter gemessen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Lithiumsilikatglas, ein Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder

Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen und eine Lithiumsilikat-Glaskeramik, die eine weißlich-blaue Fluoreszenzfarbe im CIE-Farbraum aufweisen.

Aus dem erfindungsgemäßen Lithiumsilikatglas, dem erfindungsgemäßen Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen und der erfindungsgemäßen Lithiumsilikat-Glaskeramik können dentale Restaurationen, wie Inlays, Onlays, Veneers, Teilkronen, Kronen, Schalen oder Abutments hergestellt werden. Die Erfindung betrifft daher auch deren Verwendung als Dentalmaterial und insbesondere 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 können für das Verpressen vor allem das erfindungsgemäße Lithiumsilikatglas und insbesondere das erfindungsgemäße Lithiumsilikatglas mit Keimen, die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik in geeigneter Weise, z.B. in Form von Rohlingen, eingesetzt werden. Die maschinelle Bearbeitung wird üblicherweise im Rahmen eines CAD/CAM-Verfahrens durchgeführt, und sie nutzt insbesondere die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat- und Lithiumdisilikat-Glaskeramik, vorzugsweise in Form von geeigneten Rohlingen. Nach der Herstellung der gewünscht geformten dentalen Restauration durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung kann diese insbesondere noch wärmebehandelt werden, um eingesetzte Vorläufer, wie Lithiumsilikatglas, Lithiumsilikatglas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik, in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln.

Die Erfindung betrifft schließlich auch eine glasbildende Zusammensetzung, die SiO_2, Li_2O, Keimbildner, eine Cerverbindung und mindestens ein reduzierendes Mittel enthält. Diese Zusammensetzung

eignet sich in besonderer Weise zum Einsatz in dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren. Bevorzugte Ausführungsformen der glasbildenden Zusammensetzung ergeben sich aus den oben für das erfindungsgemäße Verfahren beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele

Es wurden insgesamt 16 Gläser und Glaskeramiken mit den in der Tabelle I angegebenen Zusammensetzungen über Erschmelzung entsprechender Ausgangsgläser und anschließende Wärmebehandlung gemäß Tabelle II zur gesteuerten Keimbildung und Kristallisation hergestellt, wobei sich in Tabelle I die Oxidationsstufen der angegebenen Oxide auf die Oxidationsstufen der zur Erschmelzung der Ausgangsgläser eingesetzten Rohstoffe beziehen. In Tabelle II bedeuten

T_N und t_N	angewendete Temperatur und Zeit für Keimbildung
T_{K1} und t_{K1}	angewendete Temperatur und Zeit für erste Kristallisation
T_{K2} und t_{K2}	angewendete Temperatur und Zeit für zweite Kristallisation.

Beispiele 1 bis 10: Verwendung einer reduzierenden Cerverbindung als reduzierendes Mittel

Zur Herstellung von Gläsern und Glaskeramiken unter Verwendung einer Cerverbindung als reduzierendem Mittel wurden zunächst Ausgangsgläser entsprechend den in Tabelle I angegebenen Zusammensetzungen im 100 bis 200 g Maßstab aus einer Mischung üblicher Rohstoffe bei 1500°C für 2 h im Platintiegel erschmolzen, wobei als Rohstoff für den angegebenen Ce_2O_3-Gehalt Cer(III)-acetylacetonat eingesetzt wurde. Durch Eingießen der Ausgangsgläser in Wasser wurden Glasfritten hergestellt, die im Trockenschrank bei 150°C getrocknet und zur Homogenisierung

anschließend ein zweites Mal bei 1500°C für 2,5 h geschmolzen wurden. Die erhaltenen Glasschmelzen wurden dann in vorgewärmte Formen gegossen, um Glasblöcke zu erzeugen.

Die Glasblöcke wurden dann durch thermische Behandlung zu Gläsern und Glaskeramiken umgewandelt. Die angewendeten thermischen Behandlungen zur gesteuerten Keimbildung und gesteuerten Kristallisation sind in Tabelle II angegeben.

Beispiele 11 bis 15: Verwendung von Formiergas als reduzierendes Mittel

Zur Herstellung von Gläsern und Glaskeramiken unter Verwendung von Formiergas als reduzierendem Mittel wurden zunächst Ausgangsgläser entsprechend den in Tabelle I angegebenen Zusammensetzungen im 200 g Maßstab aus üblichen Rohstoffen in einem Platin-Rhodium-Tiegel bei 1450 bis 1500°C für 1 h erschmolzen. Anschließend wurden 30 g der Glasschmelzen als Referenzproben in vorgewärmte Formen gegossen, um Glasblöcke zu erzeugen. Die restliche Glasschmelze wurde für 30 bis 90 min mittels eines Quarzglas-Tauchrohrs mit etwa 3 l/min Formiergas (95% N_2, 5% H_2) durchströmt. Anschließend wurde das Tauchrohr aus der Schmelze entfernt und die Schmelzoberfläche für etwa 30 min mit Formiergas gespült, um eine Reoxidation zu vermeiden. Die Glasschmelze wurde anschließend in vorgewärmte Formen gegossen, um Glasblöcke zu erzeugen. Die nachfolgenden Temperaturbehandlungen (Keimbildung, Kristallisation und/oder Pressen) wurden in normaler Ofenatmosphäre durchgeführt.

Auswirkungen des Schmelzens unter Formiergas auf die Kristallisation und/oder Gefügeausbildung wurden nicht beobachtet.

Beispiel 16: Verwendung einer organischen Verbindung als reduzierendem Mittel

Zur Herstellung von Gläsern und Glaskeramiken unter Verwendung einer organischen Verbindung als reduzierendem Mittel wurde ein Ausgangsglas entsprechend der in Tabelle I für Beispiel 11 angegebenen Zusammensetzung im 200 g Maßstab aus einer Mischung üblicher Rohstoffe unter Zusatz von 1,5 Gew.-% Saccharose im Platintiegel durch Aufheizen auf 1450°C mit einer Heizrate von 10 K/min erschmolzen. Nach einer Haltezeit von 30 min wurde die erhaltene Glasschmelze in Wasser gefrittet und anschließend getrocknet. Die Fritte wurde bei 1500°C erneut für 1 h aufgeschmolzen und in eine Graphitform gegossen, um Glasblöcke zu erzeugen.

Die Glasblöcke wurden dann durch thermische Behandlung zu Gläsern und Glaskeramiken umgewandelt. Hierzu wurden die Glasblöcke unmittelbar nach dem Giessen und Entformen in einem Muffelofen bei 490°C für 10 min getempert und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Von dem Glasblock wurde eine ca. 2 mm dicke Scheibe abgesägt und anschließend in einem Heizofen Programat (Ivoclar Vivadent AG) über eine Temperaturbehandlung bei 840°C für 7 min kristallisiert. Die so erhaltene weiße Lithiumdisilikatglaskeramik zeigte bei Anregung durch UV-Licht eine starke weiss-bläuliche Fluoreszenz.

Die Fluoreszenz dieser Probe ist im Vergleich zu einer herkömmlich erschmolzenen Glaskeramik stark erhöht und liegt im Bereich der Probe, welche mittels Durchleiten von Formiergas hergestellt wurde.

Bestimmung von Biaxialfestigkeiten

Aus den nach Keimbildung und erster Kristallisation erhaltenen Blöcken wurden mit Hilfe einer Sirona-Schleifeinheit über das

CAD/CAM-Verfahren Plättchen mit Dicken von ca. 2 mm herausgeschliffen. Die Plättchen wurden daraufhin in einem Heizofen Programat (Ivoclar Vivadent AG) für die zweite Kristallisation einer weiteren Temperaturbehandlung gemäß Tabelle II unterzogen. In einem weiteren Bearbeitungsschritt wurden die Plättchen auf eine Dicke von ca. 1,3 mm geschliffen und die Oberfläche mit einer Diamantschleifscheibe (15 µm) poliert. Die an den so erhaltenen Proben bestimmten mittleren Biaxialfestigkeiten sind in Tabelle II angegeben.

Bestimmung von Farbwerten

Aus den nach Keimbildung und erster Kristallisation erhaltenen Blöcken wurden Scheiben von ca. 2,5 mm Dicke abgesägt und für die zweite Kristallisation einer weiteren Temperaturbehandlung gemäß Tabelle II unterzogen. Für die Bestimmung der Farbwerte wurden die Plättchen mit einem 1000er SiC-Schleifpapier auf eine Dicke von 2 mm geschliffen. Die Farbmesswerte wurden im Messbereich von 400-700 nm mittels eines Spektrophotometers CM-3700d (Konica-Minolta) gemessen. Dabei wurden die Farbwerte gemäß DIN5033 und DIN6174 und der CR-Wert gemäß British Standard BS56129 bestimmt.

Fluoreszenzmessungen

Aus den nach Keimbildung und erster Kristallisation erhaltenen Blöcken wurden mit Hilfe einer Sirona-Schleifeinheit über das CAD/CAM-Verfahren Plättchen herausgeschliffen. Die Plättchen wurden daraufhin in einem Heizofen Programat (Ivoclar Vivadent AG) für die zweite Kristallisation einer weiteren Temperaturbehandlung gemäß Tabelle II unterzogen. In einem weiteren Bearbeitungsschritt wurden die Plättchen auf die Abmessungen 17.9 mm x 15.9 mm x 2 mm geschliffen und die Oberfläche mit einer APEX-Schleifscheibe (0,5 µm) poliert.

Zur Messung der Fluoreszenzeigenschaften wurde ein Fluoreszenz-Spektrometer vom Typ FL1039 (Horiba Jobin Yvon GmbH) mit einem Anregungsmonochromator und einem Emissionsmonochromator eingesetzt. Die Anregung der Proben erfolgte mittels einer 450 W Xenon-Lampe. Die Emissionsintensität wurde mit einem Photomultiplier-Detektor (PMT) vom Typ PMT 1424M (Horiba Jobin Yvon GmbH) als Impulse pro Sekunde (counts per second, cps) bestimmt. Die Kalibrierung des Anregungsmonochromators wurde mittels einer integrierten Silizium-Photodiode durchgeführt. Der Emissionsmonochromator wurde über die Position des Wasser-Ramanpeaks kalibriert. Die Linearität des Detektors im Messbereich wurde dabei über gerätespezifische Korrekturdateien sichergestellt. Die Linearität der Anregungsintensität wurde bei der Bestimmung der Anregungsspektren über eine mathematische Korrektur der gemessenen Emissionsintensität über die Lampenintensität (Division des gemessenen Signals durch das Referenzsignal der integrierten Silizium-Photodiode, welche direkt die Lampenintensität bestimmt) sichergestellt. Zum Schutz des Detektors und um nicht in den Sättigungsbereich zu gelangen, wurde im Emissionsstrahlengang ein 5% Neutral Density-Filter verwendet.

Die Proben wurden in einen Festkörperprobenhalter im Right-Angle-Modus eingespannt. Zur Vermeidung von Reflexionen des Anregungslichtes wurden die Proben um 30° zum Anregungsstrahl verdreht, so dass nur diffus gestreutes Emissionslicht detektiert wurde. Alle Proben wurden bei identischen Spektrometereinstellungen (Spaltbreiten 1 nm (Anregungsmonochromator) und 1,5 nm (Emissionsmonochromator), Scanbereich 372 bis 700 nm, Inkrement 1 nm, Integrationszeit 1 s, Anregungswellenlänge 366 nm) vermessen.

Fig. 1 zeigt für die gemäß Beispiel 11 erhaltene Glaskeramikprobe das Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 366 nm sowie Anregungsspektren für Emission bei 430 nm und 541 nm. Das Emissionsspektrum zeigte ein breites Maximum bei 430 nm, welches dem 5d → 4f-Übergang von Ce^{3+} zuzuordnen ist. Das entsprechende Anregungsspektrum zeigte Anregungsmaxima bei 279 nm und 340 nm.

Ferner zeigte das Emissionsspektrum Maxima bei 483, 541, 585 und 619 nm welche den Übergängen $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^7F_5$, $^7F_4$ und $^7F_3$ von Tb^{3+} zuzuordnen sind. Das zugehörige breite Anregungsspektrum für Emission bei 541 nm zeigte Anregungsmaxima bei 279 nm und 315 nm. Die im Emissionsspektrum von Fig. 1 gezeigten Fluoreszenzemissionen werden vom menschlichen Auge insgesamt als weiss-blaue Fluoreszenz wahrgenommen.

Fig. 2 zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 366 nm erhaltene Emissionsspektren für die Probe gemäß Beispiel 11, die unter reduzierenden Bedingungen mittels Durchströmen mit Formiergas hergestellt wurde, und die entsprechende Referenzprobe gleicher Zusammensetzung, die unter normalen Bedingungen an sauerstoffhaltiger Atmosphäre erschmolzen wurde. Erkennbar sind das breite Emissionsmaximum von Ce^{3+} bei etwa 430 nm und die Emissionsbanden von Tb^{3+} bei 483, 541, 549, 585 und 619 nm. Ein Vergleich der Spektren zeigt einen deutlichen Anstieg der Intensitäten der einzelnen Emissionsbanden durch das Schmelzen unter reduzierenden Bedingungen für die Probe gemäß Beispiel 11. Ein Vergleich der Gesamt-Lichtemission, bestimmt durch Berechnung des Flächenintegrals unter den Emissionskurven über den Bereich von 375 bis 700 nm (gesamter Messbereich), zeigt einen Anstieg um den Faktor 5,4.

Fig. 3 zeigt die Emissionsintensitäten der Proben 1, 14, 8 und 9 im Vergleich zu den kommerziellen Lithiumsdisilikat-Glaskeramik-Produkten IPS e.max CAD HT BL2 und IPS e.max CAD LT A2 (Ivoclar Vivadent AG). Durch die jeweils verwendete Schmelztechnologie (Formiergas, reduzierender Rohstoff) ist es möglich, die Fluoreszenzintensität im Vergleich zu den kommerziellen Produkten deutlich zu steigern. So zeigte Beispiel 1 eine sehr starke Fluoreszenz, weshalb sich die Zusammensetzung insbesondere für die Verwendung als Abutment eignet. Die Beispiele 9 und 14 eignen sich auf Grund ihrer Farbe (unter Normbeleuchtung) und Fluoreszenz (unter UV-Licht) insbesondere für die Verwendung als Inlay und Kronenmaterial.

Durch die Kombination von unterschiedlichen Cer-Rohstoffen (CeO_2, Ce(III)acac) wie im Falle von Beispiel 9 ist es möglich, eine intensive Farbwirkung unter D65-Normlicht und im Vergleich zu einem gleich gefärbten kommerziellen Produkt (IPS e.max CAD LT A2) eine deutlich gesteigerten Fluoreszenz zu erzeugen.

Tabelle I

Beispiel	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**
Zusammen-setzung	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%
SiO_2	69,1	68,0	68,0	59,0	69,9	71,9	70,6	70,7	71,2	71,1	72,7	71,3	67,8	65,0	72,7
GeO_2	-	-	-	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO_2	-	-	6,0	6,0	-	-	-	-	-	-	-	2,0	6,0	9,8	-
Li_2O	14,4	14,1	14,1	19,0	14,9	15,0	14,6	14,7	14,8	14,8	15,1	14,8	14,1	13,5	15,1
P_2O_5	3,4	3,4	3,4	3,5	4,0	4,0	3,2	3,2	3,4	3,4	3,3	3,2	3,0	2,9	3,3
Al_2O_3	3,4	3,3	3,0	3,0	3,0	3,0	3,4	3,4	3,4	3,4	3,5	3,4	3,2	3,1	3,5
K_2O	-	-	3,5	4,0	3,5	3,5	3,8	3,8	3,9	3,9	3,2	3,1	3,7	3,5	3,2
Rb_2O	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs_2O	-	9,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CeO_2	-	-	-	-	-	-	1,5	2,2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ce_2O_3*	1,5	2,0	2,0	2,0	1,8	1,8	2,9	1,8	1,5	1,5	-	-	-	-	-
Tb_4O_7	0,5	-	-	0,5	0,4	0,4	-	-	-	-	0,7	0,7	0,7	0,7	-
Tb_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	-	-	-	-	-
Gd_2O_3	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er_2O_3	-	-	-	0,1	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Eu_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
V_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sum$	100.0	100	100	100	100.0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

* eingesetzt als Cer(III)-acetylacetonat

Tabelle II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T_N [°C]	520	560	530	500	500	510	470	490	490	490	500	500	500	500	500
t_N [min]	30	60	20	40	90	80	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T_{K1} [°C]	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700	650	650	700
t_{K1} [min]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	20	20	20	20
T_{K2} [°C]	850	850	850	850	850	860	840	830	830	830	850	850	840	840	850
t_{K2} [min]	7	7	7	7	7	7	7	7	10	7	10	10	7	7	10
σ_B [MPa]	541,4														
L*	93,37							79,04	84,02	81,95			89,08	86,05	
a*	0,06							5,61	2,54	3,4			0,14	1,29	
b*	4,37							25,03	18,93	19,69			12,22	10,68	
CR	93,37							78,38	79,89	83,2			52,59	70,75	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikatglases oder einer Lithiumsilikat-Glaskeramik, welches einen Schritt umfasst, bei dem eine Schmelze eines Ausgangsglases, das Cer-Ionen enthält, reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Schmelze des Ausgangsglases mit mindestens einem reduzierenden Mittel umgesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Schmelze des Ausgangsglases aus einer glasbildenden Zusammensetzung gebildet wird, die SiO_2, Li_2O, Keimbildner, eine Cerverbindung und mindestens ein reduzierendes Mittel enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem das mindestens eine reduzierende Mittel eine Verbindung ist, die mindestens ein oxidierbares Kohlenstoffatom enthält und vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus organischen Salzen, Kohlenhydraten und Getreidemehlen ausgewählt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das mindestens eine reduzierende Mittel ein Acetylacetonat, insbesondere ein Ceracetylacetonat und bevorzugt Cer(III)-acetylacetonat ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das mindestens eine reduzierende Mittel ein reduzierendes Gas ist, wobei das Gas vorzugsweise Wasserstoff enthält und bevorzugt Wasserstoff und Stickstoff enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Ausgangsglas bis zu 5,0 Gew.-% Erdalkalimetalloxid enthält, wobei das Erdalkalimetalloxid insbesondere CaO, BaO, MgO, SrO oder eine Mischung davon ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das Ausgangsglas mindestens eine und bevorzugt alle der folgenden Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO_2	55,0 bis 75,0, insbesondere 59,0 bis 73,0
Li_2O	9,0 bis 21,0, insbesondere 13,0 bis 19,0
M_2O	1,0 bis 12,0, insbesondere 2,0 bis 5,0
Al_2O_3	0,5 bis 5,0, insbesondere 2,5 bis 3,5
P_2O_5	0,5 bis 12,0, insbesondere 2,5 bis 7,0,

wobei M_2O aus der Gruppe bestehend aus Na_2O, K_2O, Rb_2O und Cs_2O ausgewählt ist, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus K_2O, Rb_2O und Cs_2O ausgewählt ist und vorzugsweise K_2O ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das Ausgangsglas ferner Terbium-Ionen enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Lithiumsilikatglases mit Keimen, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung einer Lithiumsilikat-Glaskeramik, die Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase aufweist und/oder mehr als 10 Vol.-%, bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung einer Lithiumsilikat-Glaskeramik, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase aufweist und/oder mehr als 10 Vol.-%,

bevorzugt mehr als 20 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem das Ausgangsglas mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 950°C unterzogen wird, um ein Lithiumsilikatglas mit Keimen, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind, oder eine Lithiumsilikat-Glaskeramik zu bilden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem das Lithiumsilikatglas, das Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen oder die Lithiumsilikat-Glaskeramik in Form eines Pulvers, eines Rohlings oder einer dentalen Restauration vorliegen.

15. Lithiumsilikatglas, Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen oder Lithiumsilikat-Glaskeramik, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlich sind.

16. Lithiumsilikatglas, Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen oder Lithiumsilikat-Glaskeramik, die eine Fluoreszenzintensität bei 430 nm aufweisen, die mindestens das 1,5-fache, insbesondere mindestens das 2-fache, bevorzugt mindestens das 4-fache, besonders bevorzugt mindestens das 6-fache, der entsprechenden Fluoreszenzintensität einer Referenzprobe beträgt,

wobei die Referenzprobe dadurch erhältlich ist, dass ein Ausgangsglas mit der Zusammensetzung 71,3 Gew.-% SiO_2, 15,1 Gew.-% Li_2O, 3,2 Gew.-% K_2O, 3,5 Gew.-% Al_2O_3, 3,3 Gew.-% P_2O_5, 1,5 Gew.-% CeO_2 und 0,7 Gew.-% Tb_4O_7 im 200 g Maßstab

aus geeigneten Rohstoffen in einem Platin-Rhodium-Tiegel bei 1500°C für 1 h erschmolzen wird, 30 g der Glasschmelze in eine vorgewärmte Form gegossen werden, um einen Glasblock zu erzeugen, und der Glasblock durch aufeinanderfolgende Temperaturbehandlungen bei 500°C für 10 min, 700°C für 20 min und 850°C für 10 min in eine Glaskeramik umgewandelt wird, wobei die Aufheizraten zwischen den Temperaturbehandlungen jeweils 30 K/min betragen.

17. Lithiumsilikatglas, Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen oder Lithiumsilikat-Glaskeramik, die eine Fluoreszenzintensität bei 541 nm aufweisen, die mindestens das 1,5-fache, insbesondere mindestens das 2-fache, bevorzugt mindestens das 3-fache, besonders bevorzugt mindestens das 4-fache, der entsprechenden Fluoreszenzintensität einer Referenzprobe beträgt,

wobei die Referenzprobe wie in Anspruch 16 erhältlich ist.

18. Verwendung des Lithiumsilikatglases, des Lithiumsilikatglases mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen oder der Lithiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 15 bis 17 als Dentalmaterial und insbesondere zur Herstellung dentaler Restaurationen.

19. Verwendung nach Anspruch 18, bei das Lithiumsilikatglas, das Lithiumsilikatglas mit zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeigneten Keimen oder die Lithiumsilikat-Glaskeramik durch Verpressen oder maschinelle Bearbeitung zur gewünschten dentalen Restauration, insbesondere Inlay, Onlay, Veneer, Teilkrone, Krone oder Schale, verformt werden.

20. Glasbildende Zusammensetzung, die SiO_2, Li_2O, Keimbildner, eine Cerverbindung und mindestens ein reduzierendes Mittel enthält und vorzugsweise als Cerverbindung und reduzierendes Mittel eine Cerverbindung enthält, die mindestens ein oxidierbares Kohlenstoffatom enthält.

Fig. 1

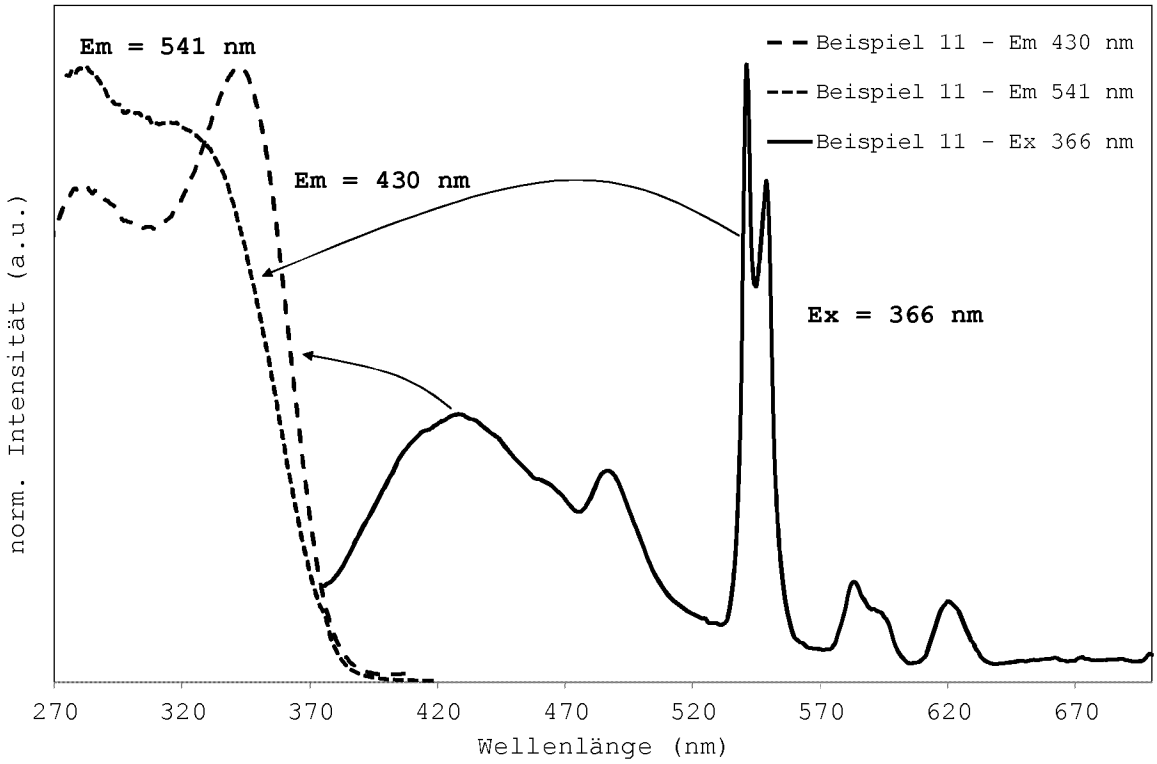

Em = 541 nm
Em = 430 nm
Ex = 366 nm
Beispiel 11 - Em 430 nm
Beispiel 11 - Em 541 nm
Beispiel 11 - Ex 366 nm
norm. Intensität (a.u.)
270
320
370
420
470
520
570
620
670
Wellenlänge (nm)

Fig. 2

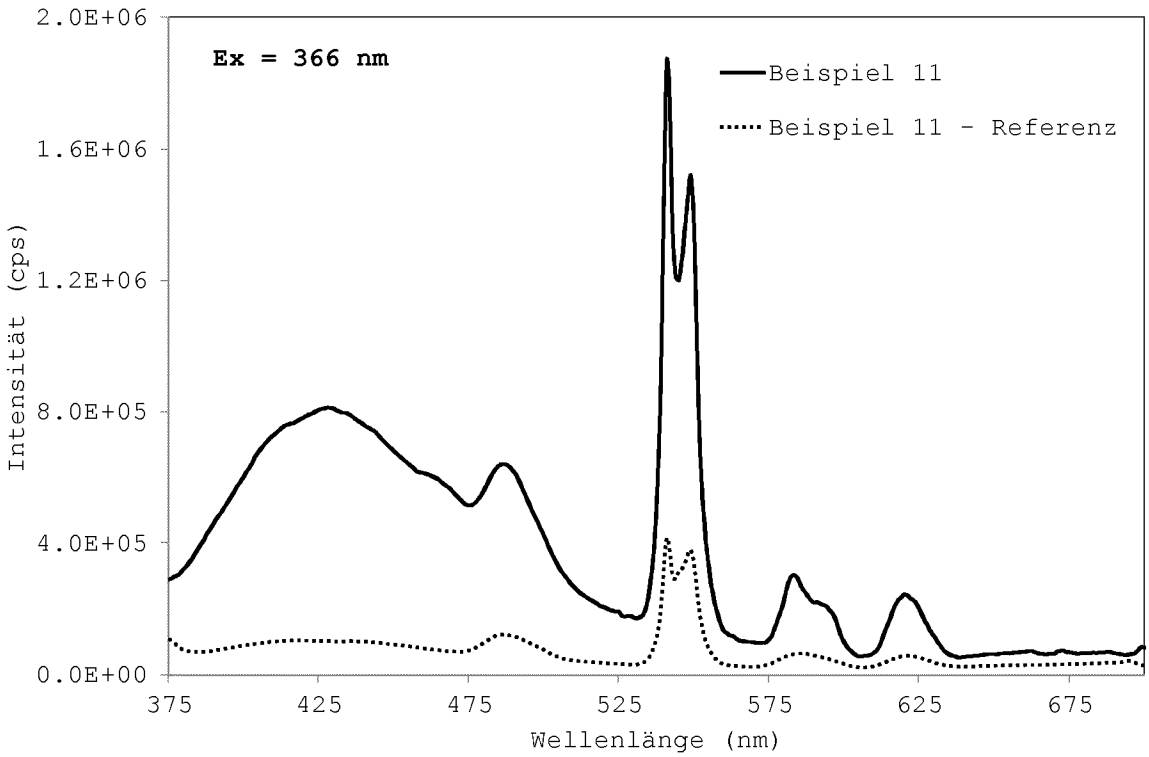
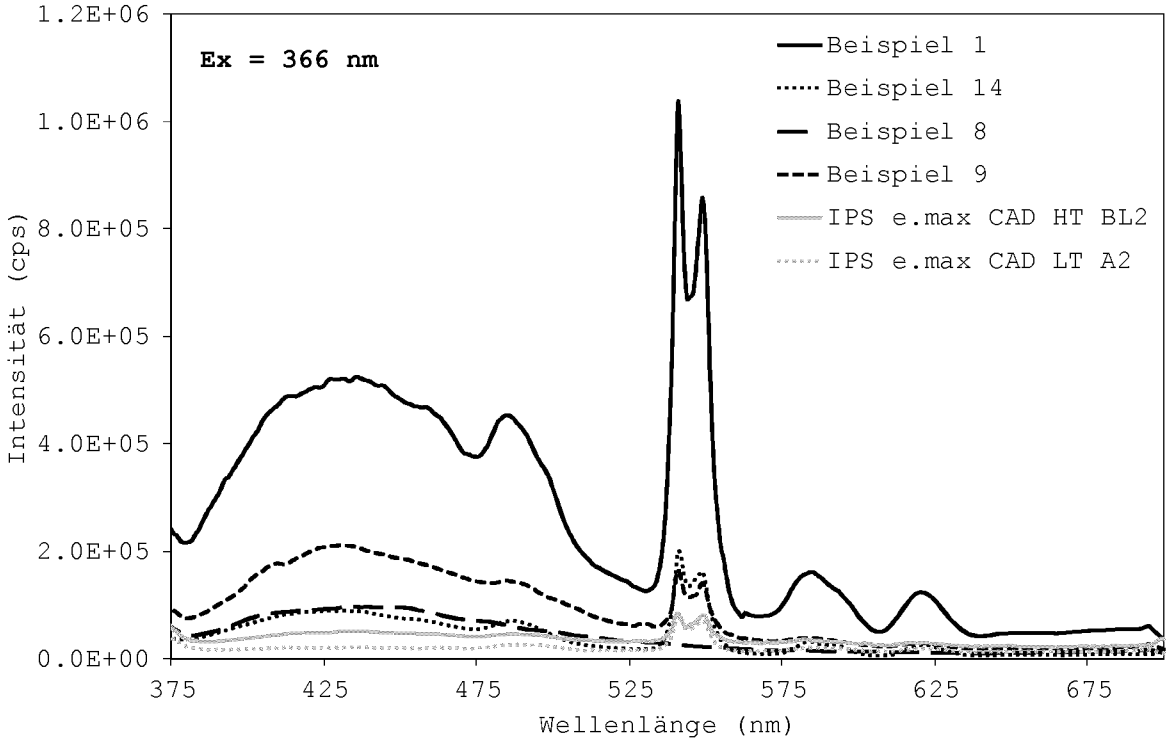

Ex = 366 nm
Beispiel 11
Beispiel 11 - Referenz
Intensität (cps)
2.0E+06
1.6E+06
1.2E+06
8.0E+05
4.0E+05
0.0E+00
375
425
475
525
575
625
675
Wellenlänge (nm)

Fig. 3


Ex = 366 nm
Beispiel 1
Beispiel 14
Beispiel 8
Beispiel 9
IPS e.max CAD HT BL2
IPS e.max CAD LT A2
Intensität (cps)
1.2E+06
1.0E+06
8.0E+05
6.0E+05
4.0E+05
2.0E+05
0.0E+00
375
425
475
525
575
625
675
Wellenlänge (nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/060457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/095 C03C3/097 C03C3/112 C03C4/00 C03C4/12
C03C8/08 C03C10/00 A61K6/00 C09K11/77 A61K6/02
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C A61K C09K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 688 398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 9 August 2006 (2006-08-09) cited in the application the whole document especially paragraph 30 and example 2 -----	1-20
Y	EP 0 916 625 A1 (IVOCLAR AG [LI] IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 19 May 1999 (1999-05-19) cited in the application the whole document especially examples 6, 9, 13 ----- -/--	1-20

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 June 2015	22/06/2015

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BEI ET AL: "Optical properties of Ce<3+>-doped oxide glasses and correlations with optical basicity", MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB, vol. 42, no. 7, 29 April 2007 (2007-04-29) , pages 1195-1200, XP022052727, ISSN: 0025-5408, DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2006.10.020 abstract 2. Experimental 3. Results and discussion (1st paragraph) -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/060457

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1688398 A1	09-08-2006	EP 1688398 A1	09-08-2006
		EP 2261184 A2	15-12-2010
EP 0916625 A1	19-05-1999	AT 224341 T	15-10-2002
		CA 2252660 A1	10-05-1999
		DE 19750794 A1	17-06-1999
		EP 0916625 A1	19-05-1999
		JP 3088708 B2	18-09-2000
		JP H11314938 A	16-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/060457

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C03C3/095 C03C3/097 C03C3/112 C03C4/00 C03C4/12
C03C8/08 C03C10/00 A61K6/00 C09K11/77 A61K6/02
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C03C A61K C09K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 688 398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 9. August 2006 (2006-08-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument especially paragraph 30 and example 2 -----	1-20
Y	EP 0 916 625 A1 (IVOCLAR AG [LI] IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 19. Mai 1999 (1999-05-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument especially examples 6, 9, 13 ----- -/--	1-20

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Juni 2015	22/06/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Heer, Stephan

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	BEI ET AL: "Optical properties of Ce<3+>-doped oxide glasses and correlations with optical basicity", MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER, KIDLINGTON, GB, Bd. 42, Nr. 7, 29. April 2007 (2007-04-29) , Seiten 1195-1200, XP022052727, ISSN: 0025-5408, DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2006.10.020 Zusammenfassung 2. Experimental 3. Results and discussion (1st paragraph) -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/060457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1688398 A1	09-08-2006	EP 1688398 A1	09-08-2006
		EP 2261184 A2	15-12-2010
EP 0916625 A1	19-05-1999	AT 224341 T	15-10-2002
		CA 2252660 A1	10-05-1999
		DE 19750794 A1	17-06-1999
		EP 0916625 A1	19-05-1999
		JP 3088708 B2	18-09-2000
		JP H11314938 A	16-11-1999