



(51) МПК
C03C 3/097 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 10/12 (2006.01)
A61K 6/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C03C 3/083 (2006.01); *C03C 3/093* (2006.01); *C03C 3/095* (2006.01); *C03C 4/0021* (2006.01); *C03C 10/0027* (2006.01); *A61K 6/0273* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016142264, 27.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 27.03.2015Дата регистрации:
 10.07.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 28.03.2014 DE 10 2014 104 401.0

(43) Дата публикации заявки: 28.04.2018 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 10.07.2018 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 28.10.2016(86) Заявка РСТ:
 EP 2015/056675 (27.03.2015)(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2015/144866 (01.10.2015)Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Большая Спасская, д. 25,
 строение 3, ООО "Юридическая фирма
 Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФОЛЛЬМАНН Маркус (DE),
 ШУССЕР Удо (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ДЕНТСПЛАЙ СИРОНА ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: EP 2662342 A1, 13.11.2013. WO
 2012175450 A1, 27.12.2012. US 2007/0042889
 A1, 22.02.2007. BY 5124 C1, 30.06.2003.

RU 2660849 C2

RU 2660849 C2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВКИ ИЗ ЛИТИЙСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И
 ЛИТИЙСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ ЗАГОТОВКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения заготовки из литийсиликатного стекла, которая может быть использована в качестве зубоврачебного материала. Для получения заготовки состава, включающего (вес.%) 46-72 SiO₂, 10-25 Li₂O и по меньшей мере 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO₂, HfO₂ или их смесей, сырьевые материалы в виде порошка с размером зерен d₅₀=0,3-1,5 мкм плавят при температуре T_{AU}

=1450-1600°C в резервуаре. Расплав выдерживают в резервуаре в течение времени t_H по крайней мере 1 час, разливают в контейнеры, причем температура при разливке из резервуара на 150-350°C меньше, чем температура плавления. Заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью охлаждения от 5 до 100 K/c до температуры 600-650°C. Технический результат изобретения – исключение операции повторного расплавления заготовки

R U 2 6 6 0 8 4 9 C 2

при отсутствии дефектов по однородности, что позволяет сократить процесс получения изделий.

4 н. и 11 з.п. ф-лы, 4 пр.

R U 2 6 6 0 8 4 9 C 2

R U 2 6 6 0 8 4 9 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

RU

(11)

2 660 849

(13) C2

(51) Int. Cl.

C03C 3/097 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 10/12 (2006.01)

A61K 6/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C03C 3/083 (2006.01); *C03C 3/093* (2006.01); *C03C 3/095* (2006.01); *C03C 4/0021* (2006.01); *C03C 10/0027* (2006.01); *A61K 6/0273* (2006.01)

(21)(22) Application: 2016142264, 27.03.2015

(24) Effective date for property rights:
27.03.2015

Registration date:
10.07.2018

Priority:

(30) Convention priority:
28.03.2014 DE 10 2014 104 401.0

(43) Application published: 28.04.2018 Bull. № 13

(45) Date of publication: 10.07.2018 Bull. № 19

(85) Commencement of national phase: 28.10.2016

(86) PCT application:
EP 2015/056675 (27.03.2015)

(87) PCT publication:
WO 2015/144866 (01.10.2015)

Mail address:
129090, Moskva, ul. Bolshaya Spasskaya, d. 25,
stroenie 3, OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij
i Partnery"

(72) Inventor(s):

VOLLMANN Markus (DE),
SCHUSSER Udo (DE)

(73) Proprietor(s):

DENTSPLY SIRONA INC. (US)

(54) METHOD FOR PRODUCING A LITHIUM SILICATE GLASS BLANK AND LITHIUM SILICATE GLASS-CERAMIC BLANK

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing a lithium silicate glass preform which can be used as a dental material. To obtain a preform of a composition comprising (wt%) 46–72 SiO₂, 10–25 Li₂O and at least 8 wt%, preferably 9 to 20 wt%, of a stabiliser selected from ZrO₂, HfO₂ or mixtures thereof, raw material in powder form with grain size d₅₀=0.3–1.5 mcm is melted at a temperature T_{AU} = 1,450–1,600 °C

in a reservoir. Melt is kept in the reservoir for a time t_H at least 1 hour, poured into containers, wherein the temperature during pouring from the reservoir is 150–350 °C below the melting point. Containers are filled and the melt is formed therein with a cooling rate of 5 to 100 K/s to a temperature of 600–650 °C.

EFFECT: exclusion of the operation of re-melting the preform in the absence of homogeneity defects, which shortens the process of obtaining products.

15 cl, 4 ex

Изобретение относится к способу получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.%, стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей. Изобретение также имеет отношение к способу получения литийсиликатной стеклокерамической заготовки и применению

5 литийсиликатной стеклокерамической заготовки. Изобретение также имеет отношение к применению литийсиликатной стеклокерамической заготовки, а также к зубоврачебному изделию.

Заготовки из литийсиликатной стеклокерамики оказались весьма эффективными в области зубного протезирования благодаря своим прочности и биосовместимости.

10 При этом преимущество проявляется в том, что тогда, когда литийсиликатная заготовка в качестве основной кристаллической фазы содержит метасиликат лития, возможна беспроблемная механическая обработка без возникновения сильного износа инструмента. Если затем выполняется термическая обработка, в которой изделие преобразуется в литийдисиликатную стеклокерамику, получается высокая прочность.

15 Также достигаются хорошие оптические свойства и хорошая химическая стабильность. Соответствующие способы могут быть заимствованы из патентных документов DE 197 50 794 A1 или DE 103 36 913 B4.

Оказалось, что прочность повышается, и достигна хорошая просвечиваемость, когда к исходным сырьевым материалам в форме карбоната лития, кварца, оксида

20 алюминия и т.д., то есть, к обычным исходным компонентам, добавляется по меньшей мере один стабилизатор из группы оксида циркония, оксида гафния или их смесей, в особенности оксид циркония. Весовая доля стабилизатора в исходной смеси при этом может составлять до 20%. В этом отношении следует сослаться, например, на патентные

25 документы DE 10 2009 060 274 A1 или WO 2012/175450 A1, WO 2012/175615 A1, WO 2013/ 053865 A2 или EP 2 662 342 A1.

Однако на практике проявились проблемы в том плане, что после заключительной кристаллизации, то есть, в частности, тогда, когда в литийсиликатном стекле как основной кристаллизационной фазе присутствует дисиликат лития, стабилизаторы, в частности, оксид циркония, подвергаются рекристаллизации, равным образом когда он до этого был растворен в стекловидной фазе силиката лития.

30 В основе настоящего изобретения, помимо прочего, лежит задача, которая состоит в разработке способа получения заготовки из литийсиликатного стекла, который обеспечивает то, что стабилизатор не подвергается рекристаллизации даже при последующей термической обработке, в частности, тогда, когда должен присутствовать

35 дисиликат лития в качестве основной кристаллической фазы.

Согласно одному дополнительному аспекту, должно обеспечиваться то, что разливаемый расплав в промышленном и воспроизводимом масштабе может быть сформован, в частности, в зубоврачебные изделия, такие как прессованные гранулы, или по CAD/CAM-технологии («компьютерное проектирование/компьютерное

40 изготовление») сформован в обрабатываемые блоки. Должно быть предотвращено то, чтобы при заполнении форм внутри формы происходила так называемая «пульсация», вследствие которой не достигалась бы желательная гладкая, пролегающая горизонтально поверхность затвердевшей формовки.

Для решения одного или многих аспектов изобретением предусматривается способ

45 получения заготовки из литийсиликатного стекла по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, который включает технологические стадии:

- примешивания стабилизатора в форме содержащего сырьевые материалы порошка,

причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

- расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} в резервуаре и выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H ,

5 - разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU} \geq T_{AB}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения.

Однако изобретение также отличается способом получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, с технологическими стадиями:

10 - примешивания стабилизатора в форме содержащего сырьевые материалы порошка, причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

15 - расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} в резервуаре и выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H ,

20 - разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU} - Y \text{ }^{\circ}\text{C} = T_{AB}$, при условии $150 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq Y \leq 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, и $T_{AU} \geq 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения.

Согласно изобретению, способ получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, включает технологические стадии:

25 - примешивания стабилизатора в содержащей сырьевые материалы порошкообразной форме, причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

- расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} в резервуаре и выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H ,

30 - разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU} \geq T_{AB}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения при условии $5 \text{ К/сек} \leq A \leq 100 \text{ К/сек}$ до температуры T_M при $T_M \geq 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в частности, $600 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

35 Изобретение также относится к способу получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, причем способ включает стадии:

- примешивания стабилизатора в содержащей сырьевые материалы порошкообразной форме, причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

40 - расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} с $1450 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в резервуаре и выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H при условии $t_H \geq 1 \text{ час}$,

45 - разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU} \geq T_{AB}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения.

В частности, изобретение имеет отношение к способу получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от

9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, включающему технологические стадии:

- примешивания стабилизатора в содержащей сырьевые материалы порошкообразной форме, причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

⁵ - расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} с $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ в резервуаре и выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H при условии $t_H \geq 1$ час,

¹⁰ - разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU}-Y^\circ\text{C}=T_{AB}$, при условии $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$, и $T_{AU} \geq 1400^\circ\text{C}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения при условии $5 \text{ К/сек} \leq A \leq 100 \text{ К/сек}$, до температуры T_M при $600^\circ\text{C} \leq T_M$, в частности, $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$.

¹⁵ Неожиданно оказалось, что тогда, когда порошкообразный стабилизатор, в частности, порошкообразный оксид циркония, имеет размер зерен d_{50} между $0,3 \text{ мкм}$ и $1,5 \text{ мкм}$, оксид циркония хорошо переходит в раствор и остается там, следовательно, в аморфной фазе, то есть, представляет собой стекло, а именно, также тогда, когда расплав разливается в форму, охлаждается, и затем подвергается одной или многим ²⁰ термическим обработкам для образования по меньшей мере кристаллов дисиликата лития. Одновременно достигается то благоприятное обстоятельство, что не возникают проблемы агломерации.

²⁵ Характеристики d_{50} , d_{10} , d_{90} означают, что 50%, или, соответственно, 10%, или, соответственно, 90% частиц имеют размер зерен, который является меньшим, чем приведенное значение зернистости.

Чтобы избежать «пульсаций», оказалось благоприятным, когда стеклянный расплав вытекает из резервуара при температуре T_{AB} разливки $1200^\circ\text{C} \leq T_{AB} \leq 1350^\circ\text{C}$, ³⁰ предпочтительно $1250^\circ\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^\circ\text{C}$, причем вплоть до заполнения форм возможно охлаждение до температуры в области, в частности, 1150°C , без того, чтобы после ³⁵ охлаждения расплава в форме в готовой отформованной заготовке из литийсиликатного стекла могли быть выявлены дефекты.

Благодаря охлаждению расплава сравнительно с температурой, при которой исходные материалы расплавляются и доводятся до однородного состояния в результате ⁴⁰ конвекции без потребности в механическом вспомогательном средстве, таком как мешалка, достигается то преимущество, что расплав имеет вязкость, которая обеспечивает возможность воспроизводимого заполнения форм при одновременном создании пролегающей горизонтально поверхности. Может быть, предотвращению рекристаллизации также содействует то, что расплав охлаждается в форме со скоростью охлаждения в диапазоне между 5 К/сек и 100 К/сек, благодаря чему затрудняется ⁴⁵ формирование центров кристаллизации материала стабилизатора. Скорость охлаждения является существенной по меньшей мере до температуры $T_M \geq 600^\circ\text{C}$, в частности, $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$.

Затем может быть обычным путем проведено охлаждение до комнатной температуры.

⁴⁵ Важной является также гомогенизация расплава, причем оказалось благоприятным, когда расплав выдерживается при температуре T_{AU} , которая составляет между 1500°C и жаропрочностью применяемого материала тигля, такого как платиновый сплав, в течение по меньшей мере 1 часа, в частности, на протяжении периода времени между

2 и 7 часами. Многократное расплавление не требуется.

Таким образом, изобретение отличается также тем, что после расплавления сырьевых материалов в резервуаре и гомогенизации в нем, в частности, путем конвекции, расплав сразу же разливается в контейнеры.

Поэтому изобретение, в отличие от прототипа, благоприятным образом характеризуется тем, что изготовление фритты и повторное расплавление ее не требуется, и при этом не возникают дефекты в отношении однородности. Тем самым, по сравнению с прототипом, в принципе получается более короткая продолжительность проведения процесса и, соответственно, более экономичное изготовление заготовки.

Разумеется, в изобретении не исключается ситуация, когда изготавливается фритта, которая опять подвергается расплавлению.

Также существует возможность, что расплав в резервуаре, который гомогенизирован конвекцией, охлаждается во время гомогенизации. Так, расплав может выдерживаться, например, сначала на протяжении периода времени от 2 до 6 часов при температуре T_1 с $1450^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1550^{\circ}\text{C}$, и затем в течение времени t_2 при температуре $1200^{\circ}\text{C} \leq t_2 \leq 1300^{\circ}\text{C}$, чтобы затем быть разлитым и, соответственно, вылитым для заполнения форм.

В частности, изобретение отличается тем, что используемый порошок, кроме того, имеет размер зерен $d_{10}=0,5 \cdot x$ и/или $d_{90}=1,5 \cdot x$, в частности, $d_{10}=0,5 \cdot x$ и $d_{90}=1,5 \cdot x$, при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$.

В результате имеющих к этому отношение дополнительных условий обеспечивается то, что доля мелких зерен является настолько малой, что агломерация не происходит. Точно так же ограничением числа крупных зерен обеспечивается растворение стабилизатора в необходимой степени.

В частности, предусматривается, что стабилизатор содержит более 90 вес.% ZrO_2 , в частности, более 95 вес.% ZrO_2 , наиболее предпочтительно более 97,5 вес.% ZrO_2 .

Состав заготовки в вес.% предпочтительно имеет следующие компоненты:

SiO_2 46,0-72,0

Li_2O 10,0-25,0

ZrO_2 8,0-20,0

Al_2O_3 0,1-8,0

K_2O 0,1-5,0

CeO_2 0,0-4,0

B_2O_3 0,0-4,0

Na_2O 0,0-4,0

Tb_4O_7 0,0-2,5

по меньшей мере один зародышеобразователь 1,0-10,0, такой как P_2O_5

а также от 0,0 до 4,0 по меньшей мере одной добавки,

причем общая сумма составляет 100 вес.%.

Добавка может представлять собой по меньшей мере один оксид из группы: BaO , CaO , MgO , MnO , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Y_2O_3 .

Кроме того, изобретение характеризуется способом получения литийсиликатной стеклокерамической заготовки с использованием заготовки из литийсиликатного стекла, изготовленной согласно одной или многим из разъясненных выше технологических стадий, причем разлитый в контейнеры и охлажденный в них расплав подвергается по меньшей мере одной первой термической обработке W_1 при температуре T_{W_1} в течение времени t_{W_1} , причем $620^{\circ}\text{C} \leq T_{W_1} \leq 800^{\circ}\text{C}$, в частности, $650^{\circ}\text{C} \leq T_{W_1} \leq 750^{\circ}\text{C}$, и/или 1

мин $\leq t_{W1} \leq 200$ мин, предпочтительно 10 мин $\leq t_{W1} \leq 60$ мин.

В результате этой стадии возникают зародышеобразователь и кристаллы метасиликата лития.

Соответствующая литийсиликатная стеклокерамическая заготовка может быть обработана без проблем, причем износ инструмента минимален. Также соответствующая заготовка может быть сформована прессованием до желательной геометрической формы.

В частности, для достижения заключительной кристаллизации, в частности, для образования кристаллов дисиликата лития и, соответственно, преобразования кристаллов метасиликата в кристаллы дисиликата, предусматривается, что литийсиликатная стеклокерамическая заготовка после первой термической обработки W1 подвергается второй термической обработке W2 при температуре T_{W2} в течение времени t_{W2} , причем $800^{\circ}\text{C} \leq T_{W2} \leq 1040^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $800^{\circ}\text{C} \leq T_{W2} \leq 900^{\circ}\text{C}$, и/или 5 мин $\leq t_{W2} \leq 200$ мин, предпочтительно 5 мин $\leq t_{W2} \leq 30$ мин.

При технологических стадиях термической обработки, обусловливающих образование зародышей и предварительную кристаллизацию и, соответственно, заключительную кристаллизацию, предпочтительно выбираются следующие значения температуры и скорости нагревания. В отношении первой термической обработки, в частности, предусматривается, что она выполняется в две ступени, причем первая ступень выдерживания проводится в диапазоне между 640°C и 680°C , и вторая ступень выдерживания выполняется в диапазоне между 720°C и 780°C . В каждой ступени нагретая формовка выдерживается на протяжении периода времени, причем в первой ступени период времени предпочтительно составляет между 35 и 45 минутами, и во второй ступени между 15 и 25 минутами.

Соответствующие литийсиликатные стеклокерамические заготовки имеют высокую просвечиваемость и химическую устойчивость. Они также характеризуются своей прочностью. Отделение материала стабилизатора, в частности, оксида циркония, не обнаруживается.

Поэтому соответствующие литийсиликатные стеклокерамические заготовки в особенности пригодны в качестве зубоврачебных материалов или их компонентов, причем отформованные зубоврачебные изделия могут найти применение в форме, например, пломб, накладок, мостовидных протезов, облицовок, коронок с фарфоровой фасеткой, фасеток, коронок, частичных коронок, опорных зубов для протезов.

В частности, соответствующие литийсиликатные стеклокерамические заготовки проявляют исключительно хорошую пригодность к обработке по CAD/CAM-технологии, причем после дополнительной термической обработки получается изделие с высокой просвечиваемостью и высокой прочностью, которое имеет высокую химическую устойчивость.

Дополнительные подробности, преимущества и признаки изобретения следуют не только из пунктов формулы изобретения и вытекающих из них признаков - самих по себе и/или в комбинации -, но также из приведенных ниже примеров.

Сырьевые материалы, такие как карбонат лития, кварц, оксид алюминия, диоксид циркония, смешивались в промышленном масштабе с помощью барабанного смесителя типа «пьяной бочки», пока не образовывалась визуально однородная смесь. При этом изготавливались в целом 5 смесей, которые различались тем, что диоксид циркония имел различающиеся между собой величины размера зерен.

Состав испытательных образцов в вес.% для проведенных исследований был

следующим:

SiO_2 58-60
 Li_2O 13,5-20,5
 ZrO_2 9,0-12,5
⁵ P_2O_5 3,0-7,5
 Al_2O_3 0,5-6,0
 K_2O 0,5-3,5
 CeO_2 0,5-2,5
 B_2O_3 0-3
¹⁰ Na_2O 0-3
 Tb_4O_7 0-1,5.

Пример 1:

Использовался порошкообразный оксид циркония с размером зерен d_{50} =около 15 мкм, d_{10} =10,8 мкм, d_{90} =34,9 мкм.

¹⁵ Смесь расплавляли в устойчивом к высоким температурам тигле из платинового сплава на протяжении периода времени 2,25 часа при температуре 1450°C. Затем расплав охлаждали, сначала в течение получаса до температуры 1450°C, и затем в течение получаса до температуры 1250°C. Затем расплав разлили в формы, которые пригодны для прессованных гранул или блоков с объемом от 1 см³ до 2 см³, чтобы провести механическую обработку. Скорость охлаждения составляла 70 К/сек до достижения температуры 600°C, после чего следовало охлаждение до комнатной температуры. Получилось аморфное и тем самым просвечивающее стекло. Затем формовки подвергли кристаллизационному обжигу, причем при первой термической обработке формовки ²⁵ выдерживали в течение 60 минут при температуре 660°C, и затем при второй термической обработке в течение 8 минут при температуре 850°C. Затем проводили охлаждение до комнатной температуры. При контролльном испытании стеклокерамики были выявлены отдельные выделения оксида циркония, которые сделали стеклокерамику непросвечивающей.

Пример 2:

Использовался порошкообразный оксид циркония с размером зерен d_{50} =около 0,7 мкм, d_{10} =0,2 мкм, d_{90} =2,2 мкм.

³⁰ Смесь расплавляли в устойчивом к высоким температурам тигле из платинового сплава при температуре T=1500°C, и при этой температуре выдерживали в течение 6 часов. Затем расплав разлили в формы, которые пригодны для прессованных гранул или блоков с объемом от 1 см³ до 2 см³, чтобы провести механическую обработку. Скорость охлаждения составляла 70 К/сек до достижения температуры 600°C. Затем проводили охлаждение до комнатной температуры. Получилось аморфное и тем самым просвечивающее стекло. Затем формовки подвергли кристаллизационному обжигу. ³⁵ Для образования зародышей и, соответственно, предварительной кристаллизации стекло сначала нагревали от комнатной температуры со скоростью нагревания 2 К/мин до температуры 660°C, и при этой температуре выдерживали в течение 40 минут. Затем проводили дополнительное нагревание до температуры 750°C со скоростью нагревания 10 К/мин. Продолжительность выдерживания составляла 20 минут. Затем проводили заключительную кристаллизацию при температуре 850°C в течение 8 минут. ⁴⁰ После этого проводили охлаждение до комнатной температуры. При контролльном испытании стеклокерамики никакие выделения оксида циркония не были выявлены.

Пример 3:

Использовался порошкообразный оксид циркония с размером зерен d_{50} =около 0,7 мкм, d_{10} =0,2 мкм, d_{90} =2,2 мкм.

Смесь расплавляли в устойчивом к высоким температурам тигле из платинового сплава на протяжении периода времени 6 часов при температуре 1500°C. Затем расплав охлаждали, и в течение получаса доводили до температуры 1250°C. Затем расплав разлили в формы, которые пригодны для прессованных гранул или блоков с объемом от 1 см³ до 2 см³, чтобы провести механическую обработку. Скорость охлаждения составляла 70 К/сек до достижения температуры 600°C. Затем проводили охлаждение до комнатной температуры. Получилось аморфное и тем самым просвечивающее стекло. Затем формовки подвергли кристаллизационному обжигу. Для образования зародышей и, соответственно, предварительной кристаллизации стекло сначала нагревали от комнатной температуры со скоростью нагревания 2 К/мин до температуры 660°C, и при этой температуре выдерживали в течение 40 минут. Затем проводили дополнительное нагревание до температуры 750°C со скоростью нагревания 10 К/мин. Продолжительность выдерживания составляла 20 минут. После этого проводили заключительную кристаллизацию при температуре 850°C в течение 8 минут. Затем выполняли охлаждение до комнатной температуры. При контролльном испытании стеклокерамики никакие выделения оксида циркония не были выявлены.

Пример 4:

Использовался порошкообразный оксид циркония с размером зерен d_{50} =около 0,7 мкм, d_{10} =0,2 мкм, d_{90} =2,2 мкм.

Смесь расплавляли в устойчивом к высоким температурам тигле из платинового сплава на протяжении периода времени 6 часов при температуре 1500°C. Затем расплав охлаждали, и в течение получаса доводили до температуры 1200°C. Затем расплав разлили в формы, которые пригодны для прессованных гранул или блоков с объемом от 1 см³ до 2 см³, чтобы провести механическую обработку. Скорость охлаждения до достижения температуры 600°C составляла 70 К/сек. После этого следовало охлаждение до комнатной температуры. Получилось аморфное и тем самым просвечивающее стекло. Затем формовки подвергли кристаллизационному обжигу. При этом стекло сначала нагревали от комнатной температуры со скоростью нагревания 2 К/мин до температуры 660°C, и при этой температуре выдерживали в течение 40 минут. Затем проводили дополнительное нагревание до температуры 750°C со скоростью нагревания 10 К/мин. Продолжительность выдерживания составляла 20 минут. Затем выполняли заключительную кристаллизацию при температуре 850°C в течение 8 минут. Затем проводили охлаждение до комнатной температуры. При контролльном испытании стеклокерамики были выявлены отдельные выделения оксида циркония, которые сделали стеклокерамику непросвечивающей.

Пример 5:

Использовался порошкообразный оксид циркония с размером зерен d_{50} =около 5 мкм, d_{10} =0,3 мкм, d_{90} =5,8 мкм.

Смесь расплавляли в устойчивом к высоким температурам тигле из платинового сплава на протяжении периода времени 4 часов при температуре 1500°C. Затем расплав в течение 1 часа доводили до температуры 1450°C. Затем расплав разлили в формы, которые пригодны для прессованных гранул или блоков с объемом от 1 см³ до 2 см³, чтобы провести механическую обработку. Скорость охлаждения до достижения температуры 600°C составляла 70 К/сек. После этого следовало охлаждение до

комнатной температуры. Получилось аморфное и тем самым просвечивающее стекло. Затем формовки подвергли кристаллизационному обжигу, причем при первой термической обработке формовки в течение 60 минут доводили до температуры 620°C (предварительная кристаллизация), и затем во второй термической обработке в течение 5 8 минут до температуры 850°C (заключительная кристаллизация). Затем проводили охлаждение до комнатной температуры. При контрольном испытании стеклокерамики были выявлены многочисленные выделения оксида циркония, которые сделали стеклокерамику непросвечивающей.

Из приведенных выше примеров следует, что при использовании порошка оксида

10 циркония с размером зерен $d_{50}=0,7$ мкм, температуры расплавления 1500°C и по сравнению с этой более низкой температурой разливки могут быть получены стеклокерамические заготовки, которые не проявляют выделений оксида циркония. Стеклокерамические заготовки имеют высокую просвечиваемость. Химические и механические испытания показали высокую устойчивость и прочность.

15

(57) Формула изобретения

1. Способ получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, включающий технологические стадии:

20 - примешивания стабилизатора в содержащей сырьевые материалы порошкообразной форме, причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

- расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} с $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ в резервуаре и выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H при условии

25 $t_H \geq 1$ час,

- разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU}-Y^\circ\text{C}=T_{AB}$, при условии $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения при условии $5 \text{ К/сек} \leq A \leq 100 \text{ К/сек}$, до температуры T_M при

30 $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$.

2. Способ по п. 1,

отличающийся тем,

что используемый порошок, кроме того, имеет размер зерен $d_{10}=0,5 \cdot x$, и/или $d_{90}=1,5 \cdot$

35 x , в частности $d_{10}=0,5 \cdot x$ и $d_{90}=1,5 \cdot x$, при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$.

3. Способ по п. 1 или 2,

отличающийся тем,

что расплав при заполнении контейнеров имеет температуру T_B с $1150^\circ\text{C} \leq T_B < T_{AB}$.

40 4. Способ по п. 1,

отличающийся тем,

что сырьевые материалы и, соответственно, образованные из них расплавы

выдерживаются в резервуаре при температуре T_{AU} в течение времени t_H с ≥ 2 часа $\leq t_H \leq 7$ часов.

45 5. Способ по меньшей мере по п. 1,

отличающийся тем,

что расплав в резервуаре гомогенизируется конвекцией, причем при необходимости во время гомогенизации расплав охлаждается в резервуаре.

6. Способ по меньшей мере по п. 1,
отличающийся тем,
что расплав в резервуаре в области его выпускного отверстия охлаждается до температуры T_{AB} , в частности, при условии $1200^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^{\circ}\text{C}$.
- ⁵ 7. Способ по меньшей мере по п. 1,
отличающийся тем,
что стабилизатор содержит более 90 вес.% ZrO_2 , в частности более 95 вес.% ZrO_2 ,
наиболее предпочтительно более 97,5 вес.% ZrO_2 .
- ¹⁰ 8. Способ по меньшей мере по п. 1,
отличающийся тем,
что после расплавления сырьевых материалов в резервуаре и гомогенизации в нем,
в частности, в результате конвекции, расплав непосредственно разливается в контейнеры.
- ¹⁵ 9. Способ по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов,
отличающийся тем,
что состав заготовки в вес.% предпочтительно содержит:
 SiO_2 46,0-72,0
 Li_2O 10,0-25,0
 ZrO_2 8,0-20,0
²⁰ Al_2O_3 0,1-8,0
 K_2O 0,1-5,0
 CeO_2 0,0-4,0
 B_2O_3 0,0-4,0
²⁵ Na_2O 0,0-4,0
 Tb_4O_7 0,0-2,5
по меньшей мере один зародышеобразователь 1,0-10,0, такой как P_2O_5 ,
а также от 0,0 до 4,0 по меньшей мере одной добавки,
³⁰ причем добавка представляет собой по меньшей мере один оксид из группы BaO ,
 CaO , MgO , MnO , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Y_2O_3 ,
и общая сумма составляет 100 вес.%.
10. Способ по меньшей мере по одному из предшествующих пунктов,
отличающийся тем,
³⁵ что состав заготовки в вес.% представляет собой:
 SiO_2 58-60
 Li_2O 13,5-20,5
 ZrO_2 9,0-12,5
⁴⁰ зародышеобразователь 3,0-7,5, в частности P_2O_5
 Al_2O_3 0,5-6,0
 K_2O 0,5-3,5
 CeO_2 0,5-2,5
⁴⁵ B_2O_3 0-3
 Na_2O 0-3
 Tb_4O_7 0-1,5,
причем общая сумма составляет 100 вес.%.

11. Способ получения литийсиликатной стеклокерамической заготовки с технологическими стадиями:

получения заготовки из литийсиликатного стекла с составом по меньшей мере с 8 вес.%, предпочтительно от 9 до 20 вес.% стабилизатора из группы ZrO_2 , HfO_2 или их смесей, включающего технологические стадии:

- примешивания стабилизатора в форме содержащего сырьевые материалы порошка, причем порошок имеет размер зерен $d_{50}=x$ при условии $0,3 \text{ мкм} \leq x \leq 1,5 \text{ мкм}$,

- расплавления сырьевых материалов при температуре T_{AU} в резервуаре и

выдерживания расплава в резервуаре в течение времени t_H ,

- разливки гомогенизированного расплава в контейнеры, причем температура T_{AB} при разливке из резервуара составляет $T_{AU} \geq T_{AB}$, причем заполнение контейнеров и формование расплава в них производится со скоростью A охлаждения разливаемого в контейнеры и охлаждаемого в них расплава,

по меньшей мере одной первой термической обработки W1 при температуре T_{W1} в течение времени t_{W1} , причем $620^\circ\text{C} \leq T_{W1} \leq 800^\circ\text{C}$, и/или $1 \text{ мин} \leq t_{W1} \leq 200 \text{ мин}$.

12. Способ по п.11,

отличающийся тем,

что первая термическая обработка W1 проводится в две ступени, причем, в частности, в первой ступени температура T_{St1} регулируется на $630^\circ\text{C} \leq T_{St1} \leq 690^\circ\text{C}$, и/или во второй ступени температура T_{St2} регулируется на $720^\circ\text{C} \leq T_{St2} \leq 780^\circ\text{C}$.

13. Способ по п. 11 или 12,

отличающийся тем,

что литийсиликатная стеклокерамическая заготовка после первой термической обработки W1 подвергается второй термической обработке W2 при температуре T_{W2} в течение времени t_{W2} , причем $800^\circ\text{C} \leq T_{W2} \leq 1040^\circ\text{C}$, предпочтительно $800^\circ\text{C} \leq T_{W2} \leq 900^\circ\text{C}$, и/или $5 \text{ мин} \leq t_{W2} \leq 200 \text{ мин}$, предпочтительно $5 \text{ мин} \leq t_{W2} \leq 30 \text{ мин}$.

14. Применение литийсиликатной стеклокерамической заготовки по меньшей мере по одному из пп. 11-13 в качестве зубоврачебного материала или в качестве компонента зубоврачебного материала.

15. Зубоврачебный материал, полученный из литийсиликатной стеклокерамической заготовки по меньшей мере по одному из пп. 11-13.

35

40

45