



(21) 申请号 202210997686.0

(22) 申请日 2022.08.19

(30) 优先权数据

21192545.8 2021.08.23 EP

(71) 申请人 义获嘉伟瓦登特公司

地址 列支敦士登沙恩

(72) 发明人 C·里茨伯格

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

专利代理师 郭广迅

(51) Int.Cl.

C03C 10/04 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

A61K 6/833 (2020.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

具有易加工性的硅酸锂玻璃陶瓷

(57) 摘要

本发明涉及硅酸锂玻璃陶瓷,其具有作为主晶相的偏硅酸锂并且包含不超过30重量%的偏硅酸锂晶体。

1. 硅酸锂玻璃陶瓷,其包含作为主晶相的偏硅酸锂,并且包含不超过30重量%的偏硅酸锂晶体。

2. 根据权利要求1的玻璃陶瓷,其包含不超过28重量%,优选不超过26重量%,特别优选不超过22重量%,特别是10至30重量%,优选12至28重量%,特别优选15至26重量%,最优选18至22重量%的偏硅酸锂晶体。

3. 根据权利要求1或2的玻璃陶瓷,其中,所述偏硅酸锂晶体的平均尺寸在5至80纳米的范围,特别是在10至50纳米的范围,优选在15至45纳米的范围,特别优选在25至35纳米的范围。

4. 根据权利要求1至3中任一项的玻璃陶瓷,其包含71.0至82.0重量%,优选73.1至80.0重量%,特别优选74.0至78.0重量%的 SiO_2 。

5. 根据权利要求1至4中任一项的玻璃陶瓷,其包含6.0至14.0重量%,优选7.0至12.9重量%,特别优选8.0至12.0重量%的 Li_2O 。

6. 根据权利要求1至5中任一项的玻璃陶瓷,其包含4.0至13.0重量%,优选5.1至10.0重量%,特别优选5.5至7.0重量%的另外的单价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O}$,其中 $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O}$ 选自 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 及其混合物,优选为 K_2O 。

7. 根据权利要求1至6中任一项的玻璃陶瓷,其包含2.0至10.0重量%,优选4.0至7.0重量%,特别优选5.1至6.5重量%的 Al_2O_3 。

8. 根据权利要求1至7中任一项的玻璃陶瓷,其包含0.5至7.0重量%,优选1.0至4.0重量%,特别优选1.2至2.6重量%,进一步优选1.5至2.5重量%的 P_2O_5 。

9. 根据权利要求1至8中任一项的玻璃陶瓷,其以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列组分:

<u>组分</u>	<u>重量%</u>
SiO_2	73.1 至 80.0
Li_2O	7.0 至 12.9
$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O}$	4.0 至 15.0, 特别是 5.1 至 10.0
Al_2O_3	4.0 至 10.0
P_2O_5	1.2 至 2.6
$\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$	0 至 9.0
$\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0 至 8.0
$\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$	0 至 10.0
$\text{Me}^{\text{V}}_2\text{O}_5$	0 至 8.0
$\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_3$	0 至 5.0
氟	0 至 1.0,

其中

$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O}$ 选自 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 及其混合物,

$\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ 选自 MgO 、 CaO 、 SrO 、 ZnO 及其混合物,

$\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ 选自 B_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 及其混合物,

$\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 及其混合物,

$\text{Me}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ 选自 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 及其混合物;和

$\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_3$ 选自 MoO_3 、 WO_3 及其混合物。

10. 根据权利要求1至9中任一项的玻璃陶瓷,其中 SiO_2 与 Li_2O 的摩尔比在2.5至5.0的范围,优选在2.9至4.6的范围,更优选在3.3至4.4的范围。

11. 起始玻璃,其包含根据权利要求1至10中任一项的玻璃陶瓷的组分,并且特别包含用于形成偏硅酸锂晶体的核。

12. 根据权利要求1至10中任一项的玻璃陶瓷或根据权利要求11的起始玻璃,其中所述玻璃陶瓷和起始玻璃呈粉末、颗粒、坯料或牙科修复体的形式。

13. 用于制备根据权利要求1至10或12中任一项的玻璃陶瓷的方法,其中使根据权利要求11或12的起始玻璃经受至少一次在450至750°C的范围的热处理。

14. 根据权利要求13的方法,其中

(a) 使起始玻璃经受在450至600°C温度下的热处理,以形成具有核的起始玻璃,以及

(b) 使具有核的起始玻璃经受在550至750°C温度下的热处理,以形成玻璃陶瓷。

15. 根据权利要求1至10或12中任一项的玻璃陶瓷或根据权利要求11或12的起始玻璃作为牙科材料的用途,其优选用于涂覆牙科修复体,特别优选用于制备牙科修复体。

16. 根据权利要求15的用于制备牙科修复体的用途,其中所述玻璃陶瓷通过压制或机械加工被赋予期望的牙科修复体的形状,特别是牙桥、嵌体、高嵌体、饰面、基牙、部分牙冠、牙冠或小面的形状。

17. 根据权利要求15或16的用途,其中使所述玻璃陶瓷经受在750至950°C,优选820至890°C,特别优选840至870°C温度下的热处理,特别是持续1至60分钟,优选5至30分钟,更优选5至15分钟,甚至进一步优选5至10分钟。

18. 用于制备牙科修复体,特别是牙桥、嵌体、高嵌体、饰面、基牙、部分牙冠、牙冠或小面的方法,其中根据权利要求1至10或12中任一项的玻璃陶瓷或根据权利要求11或12的起始玻璃通过压制或机械加工,特别是在CAD/CAM方法中被赋予期望的牙科修复体的形状。

具有易加工性的硅酸锂玻璃陶瓷

技术领域

[0001] 本发明涉及硅酸锂玻璃陶瓷,其特别适用于牙科,并且特别适用于制备牙科修复体,以及涉及用于制备该玻璃陶瓷的前体。

背景技术

[0002] 硅酸锂玻璃陶瓷通常以非常好的机械性质为特征,这就是为什么它们在牙科领域已经使用了一段时间,主要用于制造牙冠和小牙桥。

[0003] WO 95/32678 A2描述焦硅酸锂玻璃陶瓷,其通过在粘性状态下压制而被加工成牙科修复体。然而,使用可变形坩埚是强制性的,这使得加工非常复杂。

[0004] EP 0 827 941 A1和EP 0 916 625 A1公开焦硅酸锂玻璃陶瓷,其可以通过压制或机械加工被赋予期望的牙科修复体的形状。

[0005] EP 1 505 041 A1和EP 1 688 398 A1描述用于制造焦硅酸锂玻璃陶瓷的牙科修复体的方法。在该方法中,首先制造以偏硅酸锂为主晶相的玻璃陶瓷作为前体,其可以例如借助于CAD/CAM方法进行机械加工。然后使该前体经受进一步热处理,以形成期望的高强度焦硅酸锂玻璃陶瓷。

[0006] 常规的焦硅酸锂玻璃陶瓷由于它们的高强度而难以机械加工,因此通常伴随所用工具的高磨损。偏硅酸锂玻璃陶瓷的机械加工基本上更容易,并且工具磨损可更少。然而,已知的偏硅酸锂玻璃陶瓷只能相对缓慢地机械加工,例如通过普通CAD/CAM机器的研磨工具相对缓慢地机械加工。这对于经常期望在单次治疗期间为患者提供牙科修复体(所谓的椅旁治疗)尤其成问题。

发明内容

[0007] 因此,需要这样的硅酸锂玻璃陶瓷,其可以比已知的偏硅酸锂玻璃陶瓷机械加工得更快,并且随后可以转化成高强度的牙科产品,该牙科产品还表现出高的耐化学性和优异的光学性质。

[0008] 根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷解决了该问题。本发明的主题还有根据本发明的起始玻璃、根据本发明的用于制备玻璃陶瓷的方法、根据本发明的玻璃陶瓷作为牙科材料的用途以及根据本发明的用于制备牙科修复体的方法。

[0009] 根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷的特征在于,它具有作为主晶相的偏硅酸锂,并且包含不超过30重量%的偏硅酸锂晶体。

[0010] 令人惊讶的是,已经表明根据本发明的玻璃陶瓷结合了非常期望的机械和光学性质的组合,这是牙科修复材料特别需要的。该玻璃陶瓷具有低的强度和韧性,因此可以容易地并且在非常短的时间内机械加工成甚至复杂的牙科修复体的形状,但是在这种机械加工之后可以通过热处理转化成具有优异的机械性质、优异的光学性质和非常好的化学稳定性的玻璃陶瓷产品。

[0011] 术语“主晶相”用于描述在玻璃陶瓷中存在的所有晶相中具有最高质量比例的晶

相。晶相的质量特别是使用Rietveld方法测定的。例如,在M.Dittmer的论文“Gläser und Glaskeramiken im System MgO-Al₂O₃-SiO₂ mit ZrO₂ als Keimbildner”,耶拿大学2011中描述了借助于Rietveld方法用于定量分析晶相的合适程序。

[0012] 优选地,根据本发明的玻璃陶瓷包含不超过28重量%,优选不超过26重量%且特别优选不超过22重量%的偏硅酸锂晶体。特别优选地,玻璃陶瓷包含10至30重量%,优选12至28重量%,更优选15至26重量%且最优选18至22重量%的偏硅酸锂晶体。

[0013] 进一步优选的是,在根据本发明的玻璃陶瓷中,偏硅酸锂晶体的平均尺寸在5至80纳米的范围,特别是在10至50纳米的范围,优选在15至45纳米的范围,特别优选在25至35纳米的范围。

[0014] 偏硅酸锂晶体的平均尺寸特别可以通过用CuK α 辐射对玻璃陶瓷粉末进行X射线衍射测定。为此,可以根据Rietveld方法评估获得的X射线衍射图,并且可以根据Scherrer方程从偏硅酸锂的峰的半值宽度计算偏硅酸锂晶体的平均尺寸。该评估可以优选在软件支持下进行,例如使用Bruker的TOPAS 5.0软件进行。

[0015] 根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷特别包含71.0至82.0重量%,优选73.1至80.0重量%,特别优选74.0至78.0重量%的二氧化硅。

[0016] 进一步优选的是,玻璃陶瓷包含6.0至14.0重量%,优选7.0至12.9重量%,特别优选8.0至12.0重量%的Li₂O。据信Li₂O降低玻璃基体的粘度,从而促进期望相的结晶。

[0017] 在另一个优选实施方案中,玻璃陶瓷包含4.0至15.0重量%,优选5.1至10.0重量%,特别优选5.5至7.0重量%的另外的单价元素的氧化物Me^I₂O,其中Me^I₂O选自Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O及其混合物,并且优选为K₂O。

[0018] 特别优选地,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列另外的单价元素的氧化物Me^I₂O:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	Na ₂ O	0 至 2.0
[0019]	K ₂ O	0 至 10.0
	Rb ₂ O	0 至 13.0
	Cs ₂ O	0 至 13.0。

[0020] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的玻璃陶瓷包含2.0至10.0重量%,优选5.1至9.0重量%,特别优选5.5至7.0重量%的K₂O。

[0021] 还优选的是,玻璃陶瓷包含2.0至10.0重量%,优选4.0至7.0重量%,特别优选5.1至6.5重量%的Al₂O₃。

[0022] 在另一个优选实施方案中,玻璃陶瓷包含0.5至7.0重量%,优选1.0至4.0重量%,特别优选1.2至2.6重量%,最优选1.5至2.5重量%的P₂O₅。据信P₂O₅起成核剂的作用。

[0023] 进一步优选的是,玻璃陶瓷包含1.0至9.0重量%,优选2.0至8.0重量%,特别优选3.0至7.0重量%的选自MgO、CaO、SrO、ZnO及其混合物的二价元素的氧化物Me^{II}O。

[0024] 在另一个优选的实施方案中,玻璃陶瓷包含少于2.0重量%的BaO。特别地,该玻璃陶瓷基本上不含BaO。

[0025] 优选地,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列二价元素的氧化

物 $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	MgO	0 至 4.0
[0026]	CaO	0 至 4.0
	SrO	0 至 7.0
	ZnO	0 至 5.0.

[0027] 在特别优选的实施方案中,玻璃陶瓷包含0.1至4.0重量%,优选0.5至3.0重量%,特别优选1.0至2.0重量%的MgO。

[0028] 在另一个特别优选的实施方案中,玻璃陶瓷包含0.1至7.0重量%,优选1.0至6.0重量%,特别优选2.0至5.0重量%,最优选3.0至4.0重量%的SrO。

[0029] 此外,优选包含0至8.0重量%,优选1.0至7.0重量%,特别优选2.0至6.0重量%的选自 B_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 及其混合物的另外的三价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ 的玻璃陶瓷。

[0030] 特别优选地,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列另外的三价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{O}_3$:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	B_2O_3	0 至 4.0
	Y_2O_3	0 至 5.0
[0031]	La_2O_3	0 至 5.0
	Ga_2O_3	0 至 3.0
	In_2O_3	0 至 5.0.

[0032] 此外,优选包含0至10.0重量%,优选1.0至8.0重量%,特别优选2.0至6.0重量%的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 及其混合物的四价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 的玻璃陶瓷。

[0033] 特别优选地,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列四价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	TiO_2	0 至 4.0
	ZrO_2	0 至 3.0
[0034]	GeO_2	0 至 9.0
	SnO_2	0 至 3.0
	CeO_2	0 至 4.0.

[0035] 在另一个实施方案中,玻璃陶瓷包含0至8.0重量%,优选1.0至7.0重量%,特别优选2.0至6.0重量%的选自 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 及其混合物另外的五价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ 。

[0036] 特别优选地,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列另外的五价元素的氧化物 $\text{Me}^{\text{V}}_2\text{O}_5$:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
[0037]	V_2O_5	0 至 2.0
	Nb_2O_5	0 至 5.0
	Ta_2O_5	0 至 5.0。

[0038] 在另一个实施方案中,玻璃陶瓷包含0至5.0重量%,优选1.0至4.0重量%,特别优选2.0至3.0重量%的选自 MoO_3 、 WO_3 及其混合物的六价元素的氧化物 $Me^{VI}O_3$ 。

[0039] 特别优选地,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,特别是所有的下列氧化物 $Me^{VI}O_3$:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
[0040]		
[0041]	MoO_3	0至3.0
[0042]	WO_3	0至3.0。

[0043] 在另一个实施方案中,根据本发明的玻璃陶瓷包含0至1.0重量%,特别是0至0.5重量%的氟。

[0044] 特别优选的是以指定的量包含至少一种,优选所有的下列组分的玻璃陶瓷:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	SiO_2	73.1 至 80.0
	Li_2O	7.0 至 12.9
	Me^I_2O	4.0 至 15.0, 特别是 5.1 至 10.0
	Al_2O_3	4.0 至 10.0
[0045]	P_2O_5	1.2 至 2.6
	$Me^{II}O$	0 至 9.0
	$Me^{III}_2O_3$	0 至 8.0
	$Me^{IV}O_2$	0 至 10.0
	$Me^V_2O_5$	0 至 8.0
	$Me^{VI}O_3$	0 至 5.0
	氟	0 至 1.0,

[0046] 其中 Me^I_2O 、 $Me^{II}O$ 、 $Me^{III}_2O_3$ 、 $Me^{IV}O_2$ 、 $Me^V_2O_5$ 和 $Me^{VI}O_3$ 具有以上给出的含义。

[0047] 在另一个特别优选的实施方案中,玻璃陶瓷以指定的量包含至少一种,优选所有的下列组分:

<u>组分</u>	<u>重量%</u>
SiO ₂	73.1 至 80.0
Li ₂ O	7.0 至 12.9
Al ₂ O ₃	4.0 至 10.0
P ₂ O ₅	1.2 至 2.6
Na ₂ O	0 至 2.0
K ₂ O	0 至 10.0
Rb ₂ O	0 至 13.0
Cs ₂ O	0 至 13.0
MgO	0 至 4.0
CaO	0 至 4.0
SrO	0 至 7.0
ZnO	0 至 5.0
B ₂ O ₃	0 至 4.0
[0048] Y ₂ O ₃	0 至 5.0
La ₂ O ₃	0 至 5.0
Ga ₂ O ₃	0 至 3.0
In ₂ O ₃	0 至 5.0
TiO ₂	0 至 4.0
ZrO ₂	0 至 3.0
GeO ₂	0 至 9.0
SnO ₂	0 至 3.0
CeO ₂	0 至 4.0
V ₂ O ₅	0 至 2.0
Nb ₂ O ₅	0 至 5.0
Ta ₂ O ₅	0 至 5.0
MoO ₃	0 至 3.0
WO ₃	0 至 3.0
氟	0 至 1.0。

[0049] 一些上述组分可以用作着色剂和/或荧光剂。根据本发明的玻璃陶瓷可以进一步包含另外的着色剂和/或荧光剂。这些可以选自例如Bi₂O₃或Bi₂O₅,特别是选自另外的无机颜料和/或d和f元素的氧化物,诸如Mn、Fe、Co、Pr、Nd、Tb、Er、Dy、Eu和Yb的氧化物。借助于这

些着色剂和荧光剂,可以容易地给玻璃陶瓷着色,以模拟期望的光学性质,特别是天然牙科材料的光学性质。

[0050] 在玻璃陶瓷的优选实施方案中, SiO_2 与 Li_2O 的摩尔比在2.5至5.0的范围,优选在2.9至4.6的范围,特别优选在3.3至4.4的范围。令人惊讶的是,尽管 SiO_2 相对于 Li_2O 有这些高摩尔过量,但本发明的玻璃陶瓷可以形成为具有作为主晶相的偏硅酸锂。

[0051] 除了偏硅酸锂之外,根据本发明的玻璃陶瓷可以包含另外的晶相,诸如石英,特别是低石英、磷灰石、硅铝酸铯和特别是磷酸锂。然而,方石英的量应该尽可能少,特别是少于1.0重量%。特别优选的是,根据本发明的玻璃陶瓷基本上不含方石英。

[0052] 形成的晶相的类型,特别是晶相的量,可以通过起始玻璃的组成和由起始玻璃制造玻璃陶瓷所施加的热处理控制。这些实施例通过改变起始玻璃的组成和所施加的热处理说明这一点。

[0053] 玻璃陶瓷的双轴断裂强度优选至少为80MPa,特别优选为100至200MPa。双轴断裂强度根据ISO 6872 (2008) (三球活塞测试)测定。

[0054] 根据本发明的玻璃陶瓷的热膨胀系数CTE(在100至500°C的范围测量)优选为9.5至 $14.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。CTE是根据ISO 6872 (2008)测定的。特别是通过玻璃陶瓷中存在的晶相的类型和量以及玻璃陶瓷的化学组成,将热膨胀系数调节至期望值。

[0055] 根据英国标准BS 5612,测定以对比度值(CR值)表示的玻璃陶瓷的半透明性,该对比度值优选为40至92。

[0056] 本发明还涉及相应组成的各种前体,由这些前体可以通过热处理制造根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷。这些前体是相应组成的起始玻璃和相应组成的具有核的起始玻璃。术语“相应组成”是指这些前体以与玻璃陶瓷相同的量包含相同组分,其中组分除氟以外以氧化物计算,这对于玻璃和玻璃陶瓷是常见的。

[0057] 因此,本发明还涉及包含根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷的组分的起始玻璃。

[0058] 因此,根据本发明的起始玻璃包含特别合适量的 SiO_2 和 Li_2O ,这是形成以偏硅酸锂作为主晶相的根据本发明的玻璃陶瓷所需要的。此外,起始玻璃还可包含用于根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷的如上所指定的其它组分。所有这种实施方案对于起始玻璃的组分都是优选的,它们也被指出对于根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷的组分是优选的。

[0059] 本发明还涉及这种包含用于形成偏硅酸锂晶体的核的起始玻璃。

[0060] 根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷和根据本发明的起始玻璃特别是以粉末、颗粒或任何形状和尺寸的坯料的形式存在,例如未烧结、部分烧结或致密烧结形式的整体坯料,诸如薄层、立方体或圆柱体,或粉末压坯。以这些形式,它们可以容易地进一步加工。然而,它们也可以是牙科修复体的形式,诸如嵌体、高嵌体、牙冠、饰面、小面或基牙。

[0061] 为了制备起始玻璃,该程序特别是使得合适的起始材料诸如碳酸盐、氧化物、磷酸盐和氟化物的混合物在特别是1300至1600°C的温度下熔融2至10小时。为了获得特别高的均匀性,将获得的玻璃熔体倒入水中以形成玻璃颗粒,然后将获得的颗粒再次熔融。

[0062] 然后将熔体倒入模具中,以制造起始玻璃的坯料,即所谓的整个玻璃坯料或整体坯料。

[0063] 也可以再次将熔体引入水中以制造颗粒。研磨后,如果需要,加入另外的组分,诸如着色剂和荧光剂,该颗粒可以压制成坯料,即所谓的粉末压坯。

[0064] 最后,起始玻璃也可以在造粒后加工成粉末。

[0065] 随后,使例如整个玻璃坯料、粉末压坯形式或粉末形式的起始玻璃经受至少一次热处理。优选的是,首先进行第一次热处理,以制造具有用于形成偏硅酸锂晶体的核的根据本发明的起始玻璃。然后,一般使具有核的起始玻璃经受至少一次进一步的在较高温度下的热处理,以实现偏硅酸锂的结晶,并制备根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷。

[0066] 因此,本发明还涉及用于制备根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷的方法,其中使起始玻璃或具有核的起始玻璃经受至少一次在450至750℃温度下的热处理,持续时间特别是1至120分钟,优选5至120分钟,特别优选10至60分钟。

[0067] 在根据本发明的方法中进行的至少一次热处理也可以在根据本发明的起始玻璃或根据本发明的具有核的起始玻璃的热压或烧结过程中进行。

[0068] 优选使起始玻璃经受在450至600℃,优选480至580℃,特别优选480至520℃温度下的热处理,持续时间特别是1至120分钟,优选10至60分钟,以制造具有用于偏硅酸锂结晶的核的起始玻璃。

[0069] 进一步优选使具有核的起始玻璃经受在550至750℃,优选580至700℃,特别优选590至630℃温度下的热处理,持续时间特别是1至120分钟,优选5至60分钟,特别优选10至30分钟,以制造硅酸锂玻璃陶瓷。

[0070] 在优选的实施方案中,用于制备根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷的方法因此包括

[0071] (a) 使起始玻璃经受在450至600℃,优选480至580℃,特别优选480至520℃温度下的热处理,持续时间特别是1至120分钟,优选10至60分钟,以形成具有核的起始玻璃,和

[0072] (b) 使具有核的起始玻璃经受在550至750℃,优选580至700℃,特别优选590至630℃温度下的热处理,持续时间特别是1至120分钟,优选5至60分钟,特别优选10至30分钟,以形成玻璃陶瓷。

[0073] 由于根据本发明的玻璃陶瓷和根据本发明的玻璃的上述性质,它们特别适用于牙科。因此,本发明的目的还在于根据本发明的玻璃陶瓷或根据本发明的玻璃作为牙科材料的用途,特别是用于制备牙科修复体或作为用于牙科修复体的涂层材料的用途。

[0074] 特别地,根据本发明的玻璃陶瓷和根据本发明的玻璃可用于制备牙科修复体,诸如牙桥、嵌体、高嵌体、饰面、基牙、部分牙冠、牙冠或小面。因此,本发明还涉及根据本发明的玻璃陶瓷或根据本发明的玻璃用于制备牙科修复体的用途。在这种情况下,优选的是,通过压制或机械加工赋予玻璃陶瓷或玻璃期望的牙科修复体的形状。

[0075] 本发明还涉及一种用于制备牙科修复体的方法,其中通过压制或机械加工赋予根据本发明的玻璃陶瓷或根据本发明的玻璃期望牙科修复体的形状。

[0076] 压制通常在高压和高温下进行。优选在700至1200℃的温度下进行压制。进一步优选在2至10巴的压力下进行压制。在压制过程中,期望的形状变化是通过所用材料的粘性流动实现的。根据本发明的起始玻璃,特别是根据本发明的具有核的起始玻璃,以及根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷可以用于压制。根据本发明的玻璃和玻璃陶瓷特别可以以例如未烧结、部分烧结或致密烧结形式的任何形状和尺寸的坯料形式使用,例如整个坯料或粉末压坯形式使用。

[0077] 机械加工通常通过材料去除方法并且特别是通过铣削和/或研磨执行。特别优选的是,机械加工作为CAD/CAM方法的一部分进行。根据本发明的起始玻璃、根据本发明的具

有核的起始玻璃和根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷可用于机械加工。根据本发明的玻璃和玻璃陶瓷特别可以以例如未烧结、部分烧结或致密烧结形式的坯料形式使用,例如整个坯料或粉末压坯形式使用。优选地,根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷用于机械加工。

[0078] 已经令人惊讶地显示,在施加相同的力的情况下,根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷可以比已知的硅酸锂玻璃陶瓷机械加工得更快。为了描述这种性质,特别是可以测定玻璃陶瓷样品体的去除速率。为此,从样品体上锯下薄层并称重。然后将薄层粘合至支架,并在水冷下用自动研磨机(诸如可从Struers公司获得的那些研磨机)使用例如具有粒度为20 μm 金刚石研磨轮研磨。选择研磨机的压力,使得相同的力,例如15N,被施加至每个薄层上。薄层研磨1分钟后,将它们干燥并再次称重。然后根据以下公式计算去除速率:

[0079] 去除速率[重量%·min⁻¹]=100×(1-($m_{\text{研磨}}$: $m_{\text{未研磨}}$))

[0080] 还表明,通过进一步热处理,可以将以偏硅酸锂作为主晶相的易加工硅酸锂玻璃陶瓷转化为以焦硅酸锂作为主晶相的玻璃陶瓷。该玻璃陶瓷不仅表现出优异的机械性质诸如高强度,而且还表现出牙科修复材料所需的其它性质。

[0081] 在玻璃陶瓷获得期望牙科修复体的形状后,可以使其经受进一步的热处理,以将偏硅酸锂晶体转化为焦硅酸锂晶体。优选地,使玻璃陶瓷经受在750至950 $^{\circ}\text{C}$,优选820至890 $^{\circ}\text{C}$,特别优选840至870 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下的热处理,特别是持续1至60分钟,优选5至30分钟,更优选5至15分钟,甚至更优选5至10分钟。给定玻璃陶瓷的合适条件可以例如通过在不同温度下进行X射线衍射分析来测定。

[0082] 还表明,向焦硅酸锂玻璃陶瓷的转变仅伴随仅约0.2至0.3%的非常小的线性收缩,与烧结陶瓷时高达30%的线性收缩相比,这几乎可以忽略不计。

[0083] 然而,根据本发明的玻璃陶瓷和根据本发明的玻璃也适合作为例如陶瓷和玻璃陶瓷的涂层材料。因此,本发明还涉及根据本发明的玻璃或根据本发明的玻璃陶瓷用于涂覆陶瓷、玻璃陶瓷和特别是牙科修复体的用途。

[0084] 本发明还涉及用于涂覆陶瓷、金属、金属合金和玻璃陶瓷的方法,其中将根据本发明的玻璃陶瓷或玻璃施加至陶瓷、金属、金属合金或玻璃陶瓷,并经受高温。

[0085] 这可以特别地通过烧紧(sintering on)或通过借助于CAD-CAM制造的覆盖层与合适的玻璃焊料或粘合剂接合并且优选通过压紧(pressing on)来执行。在烧紧的情况下,玻璃陶瓷或玻璃以通常的方式,例如作为粉末,被施加至待涂覆的材料,诸如陶瓷或玻璃陶瓷,然后在高温下烧结。在优选的压紧过程中,在例如700至1200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下,并施加例如2至10巴的压力,压紧例如粉末压坯或整体坯料形式的根据本发明的玻璃陶瓷或玻璃。特别地,EP 231 773中描述的方法和其中公开的压制炉可用于此目的。合适的炉例如是来自Ivoclar Vivadent AG,Liechtenstein的Programat EP 5000。

[0086] 优选的是,在涂覆过程完成后,存在具有硅酸锂,特别是焦硅酸锂作为主晶相的玻璃陶瓷,因为这种玻璃陶瓷具有特别好的性质。

具体实施方式

[0087] 下面将参考非限制性实施例更详细地解释本发明。

[0088] 实施例

[0089] 制备具有表I中给出的组成的总共28种根据本发明的玻璃和对比例。根据表II将

玻璃结晶成玻璃陶瓷。以下含义适用

T_g	玻璃化转变温度，借助于 DSC 测定
T_S 和 t_S	用于熔融所施加的温度和时间
[0090] T_{Kb} 和 t_{Kb}	用于成核所施加的温度和时间
T_{C1} 和 t_{C1}	用于第一次结晶所施加的温度和时间
T_{C2} 和 t_{C2}	用于第二次结晶所施加的温度和时间

[0091] 在实施例中，具有表I中给出的组成的起始玻璃首先在温度 T_S 下以100至200g的规模从普通原材料熔融持续时间 t_S ，熔融非常可能没有气泡或条纹的形成。通过将起始玻璃倒入水中制备玻璃料，然后在1500°C或1400°C下第二次熔融1小时以均质化。然后将得到的起始玻璃熔体倒入石墨模具中，以制造整个玻璃块。

[0092] 在温度 T_{Kb} 下对获得的玻璃整料进行持续时间 t_{Kb} 的第一次热处理，导致形成具有核的玻璃。这些成核玻璃通过在温度 T_{C1} 下进行持续时间 t_{C1} 的进一步热处理来结晶以形成具有偏硅酸锂作为主晶相的玻璃陶瓷，如通过室温下的X射线衍射分析测定的。

[0093] 晶相的量和偏硅酸锂晶体的平均尺寸通过X射线衍射测定。为此目的，通过研磨和筛分(<45 μ m)制备相应的玻璃陶瓷粉末，并与作为内标的 Al_2O_3 (Alfa Aesar, 产品号42571)以80重量%玻璃陶瓷对20重量% Al_2O_3 的比例混合。用丙酮将该混合物制成浆液，以实现可能达到的最好的混合。然后将混合物在约80°C下干燥。然后使用Bruker D8 Advance衍射仪在10至100° 2θ 范围内使用CuK α 辐射并且步长为0.014° 2θ 来记录衍射图。然后根据Rietveld方法使用Bruker的TOPAS 5.0软件分析该衍射图。通过分别比较偏硅酸锂和 Al_2O_3 的峰强度，确定相分数。根据Scherrer方程，由偏硅酸锂峰的半宽度测定偏硅酸锂晶体的平均尺寸。

[0094] 为了确定以该方式获得的玻璃陶瓷块的加工性，锯下两个各自具有170mm²±10mm² (约12.5mm x 13.8mm)面积和4.0±0.5mm厚度的薄层，并在精密天平上称重。然后将薄层粘合到支架上，并在水冷下用自动研磨机 (LaboForche-100, Struers) 使用粒度为20 μ m的金刚石研磨轮研磨。研磨机的压力选择为对每个板施加15N的力。安装有金刚石研磨轮的转盘和安装有带样本支架的研磨机的头部具有相同的旋转方向。转盘的速度是300转min⁻¹。将薄层研磨1分钟，然后干燥并再次称重。根据以下公式计算去除速率：

[0095] 去除速率 [重量% · min⁻¹] = 100 × (1 - ($m_{\text{研磨}}$ / $m_{\text{未研磨}}$))

[0096] 从表II可以看出，根据本发明的实施例1至28中的去除速率始终高于对比例。这表明，与已知的硅酸锂玻璃陶瓷相比，根据本发明的硅酸锂玻璃陶瓷可以在施加相同力的情况下更快地机械加工。

[0097] 剩余的玻璃陶瓷块经受在温度 T_{C2} 下的持续时间 t_{C2} 的进一步热处理。这导致形成以焦硅酸锂作为主相的玻璃陶瓷。发现磷酸锂和在实施例27的情况下的磷酸锂作为次要相。

[0098]

表 I

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
组成	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
SiO ₂	75.9	77.1	76.9	76.6	76.9	77.3	77.6	77.8	78.2	75.3
Li ₂ O	11.5	10.4	10.3	10.3	10.1	9.8	9.6	9.2	8.8	10.7
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	5.5	4.7	5.6	5.8	5.8	5.8	5.8	5.9	6.0	5.5
Rb ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	4.6	5.5	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.3	5.3	4.8
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	2.5	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1	2.0	1.8	1.7	2.3
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0099]

Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	
Er ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0100]

表 I

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
组成	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
SiO ₂	74.9	74.9	76.4	75.5	74.6	74.8	77.5	76.9	76.2	74.0
Li ₂ O	10.3	11.0	9.7	9.6	9.5	9.5	8.4	10.1	9.0	9.2
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-
K ₂ O	5.5	5.5	6.8	7.8	8.8	6.8	6.4	5.0	5.9	5.8
Rb ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	4.8	4.7	5.0	5.0	5.0	6.8	6.1	5.0	5.3	5.0
Y ₂ O ₃	-	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-
P ₂ O ₅	2.4	2.5	2.1	2.1	2.1	2.1	1.6	2.2	1.8	2.0

[0102]

表 I

实施例	21	22	23	24	25	26	27	28	V*
组成	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
SiO ₂	75.4	73.1	74.3	74.5	75.5	76.3	74.4	75.1	71.7
Li ₂ O	8.9	7.9	9.7	9.7	9.6	8.2	9.3	12.9	14.9
Na ₂ O	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	2.9	-	4.8	5.8	5.8	6.4	5.8	5.5	4.0
Rb ₂ O	5.6	12.0	3.2	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-
CaO	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	3.5	-	-
ZnO	-	-	-	2.8	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	5.3	5.4	5.0	5.0	5.0	6.1	5.0	3.6	3.3
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1.8
P ₂ O ₅	1.9	1.6	2.2	2.2	2.1	1.6	2.0	2.9	3.2

[0104]

表 II

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T _g [°C]	477	474	476	475	481	477	479	486	486	478
T _s [°C]	1550	1500	1500	1500	1550	1550	1550	1600	1600	1600
t _s [min]	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
T _{kb} [°C]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
t _{kb} [min]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _{C1} [°C]	610	590	600	580	590	580	600	610	600	700
t _{C1} [min]	30	20	5	30	10	30	10	50	10	30
主晶相	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
相比例[重量%]								20		
晶体尺寸[nm]								31		
去除速率 [重量%·min ⁻¹]	52.4	50.6	47.2	44.2	50.4	42.6	44.9	41.4	45.1	47.6
T _{C2} [°C]	840	850	850	850	850	850	850	850	850	850
t _{C2} [min]	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
晶相 (多种晶相)	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄

[0105]

表 II

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
T _g [°C]	483	476	472	477	473	482	488	474	491	501
T _s [°C]	1500	1500	1550	1550	1550	1550	1600	1600	1500	1550
t _s [min]	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
T _{kb} [°C]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
t _{kb} [min]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _{C1} [°C]	620	620	630	590	630	610	610	630	630	650
t _{C1} [min]	30	30	30	10	30	30	10	30	30	20
主晶相	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
相比例[重量%]					19	20	16		19	
晶体尺寸[nm]					37	24	26		27	
去除速率 [重量 ^{0.6} /min ¹]	44.4	41.8	47.0	48.8	38.8	45.4	43.7	38.5	55.7	49.7
T _{C2} [°C]	840	840	840	840	840	860	860	840	840	850
t _{C2} [min]	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
晶相 (多种晶相)	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄

[0106]

表 II

实施例	21	22	23	24	25	26	27	28	V*
T _g [°C]	490	497	472	474	479	485	475	469	
T _s [°C]	1500	1500	1500	1500	1500	1550	1500	1500	
t _s [min]	60	60	60	60	60	60	60	60	
T _{kb} [°C]	510	490	530	520	500	480	520	580	500
t _{kb} [min]	30	50	10	3	10	60	20	40	10
T _{C1} [°C]	630	600	620	600	630	630	620	590	680
t _{C1} [min]	30	30	30	30	30	30	30	20	20
主晶相	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
相比例[重量%]	20	15	19	22	22	18	22	26	34
晶体尺寸[mm]	24	24	34	12	38	26	34	45	46
去除速率 [重量%/min]	44.9	44.9	45.1	47.1	45.3	51.2	61.9	45.2	36.6
T _{C2} [°C]	870	890	840	840	830	840	820	850	850
t _{C2} [min]	7	7	7	7	7	7	7	15	7
晶相 (多种晶相)	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ Li ₂ SiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄

*比较