

(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
23. Oktober 2014 (23.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/170170 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
A61K 6/027 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/057045
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
8. April 2014 (08.04.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
13163830.6 15. April 2013 (15.04.2013) EP
- (71) **Anmelder:** IVOCLAR VIVADENT AG [LI/LI];
Bendererstraße 2, CH-FL-9494 Schaan (LI).
- (72) **Erfinder:** RAMPF, Markus; Rathausplatz 2, CH-8853
Lachen (CH). DITTMER, Marc; Illstrasse 35, A-6800
Feldkirch (AT). HÖLAND, Wolfram; Im Aescherle 26,
CH-9494 Schaan (LI). BOLLE, Urs; Steig 5, A-6842
Koblach (AT). SCHWEIGER, Marcel; Güterstraße 16,
CH-7000 Chur (CH). RHEINBERGER, Volker;
Mareestrasse 34, CH-9490 Vaduz (LI). RITZBERGER,
Christian; Spitalstrasse 60, CH-9472 Grabs (CH).
- (74) **Anwalt:** UEXKÜLL & STOLBERG; Beselerstr. 4, D-
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, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, 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, 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:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2014/170170 A2

(54) **Title:** LITHIUM SILICATE GLASS CERAMICS AND LITHIUM SILICATE GLASS CONTAINING CAESIUM OXIDE

(54) **Bezeichnung:** LITHIUMSILIKAT-GLASKERAMIK UND -GLAS MIT GEHALT AN CÄSIUMOXID

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of lithium silicate glass ceramics and lithium silicate glasses containing caesium oxide which are particularly suitable for applying veneers to oxide ceramic restorations and to metal restorations.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung von Lithiumsilikat- Glaskeramiken und -Gläsern mit Gehalt an Cäsiumoxid, die sich insbesondere zur Verblendung von Oxidkeramikrestorationen und von Metallrestorationen eignen.

Lithiumsilikat-Glaskeramik und -Glas mit Gehalt an Cäsiumoxid

Die Erfindung betrifft Lithiumsilikat-Glaskeramik und Lithiumsilikatglas, die Cäsiumoxid enthalten und sich durch einen in
5 einem breiten Bereich von insbesondere 8,0 bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einstellbaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnen und deshalb vor allem im Dentalbereich zur Verblendung von Oxidkeramikrestaurationen und von Metallrestaurationen eignen.

10 In der Zahnheilkunde werden Dentalrestaurationen üblicherweise mit keramischen Schichten verblendet, um das Aussehen der Restauration an das der natürlichen Zähne anzugleichen. Solche verblendeten Restaurationen werden auch als Verblendkeramiken bezeichnet. Um
15 Spannungen zwischen dem zu verblendenden Restaurationsmaterial und der Keramikschicht zu vermeiden, ist es erforderlich, dass die Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Werkstoffe an die des Restaurationsmaterials angepasst sind.

Zur Beschichtung oder Verblendung von Oxidkeramiken, wie etwa Zirkonoxidkeramiken, sind in der Vergangenheit bereits Glaskeramiken eingesetzt worden. Dazu zählen auf Feldspat basierende Keramiken oder Fluoroapatit-Glaskeramiken.

5

Weiter sind Lithiumdisilikat-Glaskeramiken bekannt, die aufgrund ihrer hohen Transluzenz und sehr guten mechanischen Eigenschaften besonders im Dentalbereich und dabei vornehmlich zur Herstellung von Dentalkronen und kleinen Brücken Anwendung finden. Die
10 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 0 885 855 A2 und EP 0 885 856 A2 beschreiben apatithaltige
15 Glaskeramiken mit ausgezeichneten optischen und chemischen Eigenschaften und einer Festigkeit im Bereich von 110 MPa, die sich zur Verblendung von ZrO_2 -Gerüsten eignen.

WO 2004/021921 A1 beschreibt ein Glas zur Verblendung von ZrO_2 ,
20 welches jedoch nur geringe Festigkeit aufweist.

EP 1 253 116 A1 beschreibt eine Mischung aus einem
Lithiumsilikatglas mit Leucitkristallen zur Verblendung von
Metallgerüsten. Auch dieses Glas weist nur eine ungenügende
25 Festigkeit auf.

WO 2012/082156 A1 beschreibt ein Lithiumsilikat-Produkt zur
Verblendung von Metallgerüsten mit einem Ausdehnungskoeffizienten
 $\text{WAK}_{100-400^\circ\text{C}}$ von 12 bis $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und Festigkeiten von bis zu 300 MPa.

30

EP 2 377 831 A1 beschreibt eine Lithiumsilikat-Glaskeramik mit
Gehalten an ZrO_2 . Der Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik ist
nicht für die Verblendung von Metallgerüsten geeignet.

Damit eine Dentalglaskeramik zum Verblenden der gesamten Bandbreite der üblicherweise verwendeten Restaurationsmaterialien, wie Dentalmetallen und -legierungen bis hin zu Oxidkeramiken eingesetzt werden kann, ist es erforderlich, dass ihr Ausdehnungskoeffizient
5 in einem breiten Bereich einstellbar ist. Zudem müssen die Glaskeramiken hohen Anforderungen in Bezug auf ihre optischen und mechanischen Eigenschaften genügen und insbesondere eine sehr hohe Festigkeit aufweisen.

10 Bekannte Glaskeramiken und Gläser erfüllen die Forderung nach in einem weiten Bereich einstellbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und ausreichender Festigkeit häufig nicht. Weiter sind bei den bekannten Glaskeramiken regelmäßig das Erdalkalimetalloxid BaO sowie die Alkalimetalloxide K_2O und/oder Na_2O als essentielle
15 Komponenten vorhanden, die dort zur Erzeugung der Glaskeramiken und insbesondere der Bildung der meist angestrebten Lithiumdisilikat-Hauptkristallphase offenbar erforderlich sind.

Es besteht daher ein Bedarf an Lithiumsilikat-Glaskeramiken, bei
20 denen der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $WAK_{100-400^\circ C}$ über einen breiten Bereich und insbesondere im Bereich von $8,0$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und vorzugsweise im Bereich von $8,8$ bis $16,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ einstellbar ist. Weiter sollen sie auch ohne die bisher als erforderlich angesehenen Alkalimetalloxide K_2O oder Na_2O sowie
25 insbesondere ohne das Erdalkalimetalloxid BaO herstellbar sein und sich aufgrund vor allem ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften insbesondere zur Verblendung von dentalen Restaurationen einschließlich Oxidkeramikrestaurationen und Metallrestaurationen eignen.

30 Diese Aufgabe wird durch die Verwendung einer Lithiumsilikat-Glaskeramik oder eines Lithiumsilikatglases nach einem der Ansprüche 1 bis 16 gelöst. Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls das Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 23, der Verbundwerkstoff

nach Anspruch 24, die Lithiumsilikat-Glaskeramik nach den Ansprüchen 25 und 26 und das Lithiumsilikatglas nach Anspruch 27.

Die erfindungsgemäße Verwendung zeichnet sich dadurch aus, dass
5 eine Lithiumsilikat-Glaskeramik oder ein Lithiumsilikatglas, die die folgenden Komponenten enthalten

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	54,0 bis 78,0
10 Li ₂ O	11,0 bis 19,0
Cs ₂ O	4,0 bis 13,0
Al ₂ O ₃	1,0 bis 9,0
P ₂ O ₅	0,5 bis 9,0,

15 zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen verwendet werden.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik einen linearen thermischen Ausdehnungs-
20 koeffizienten $WAK_{100-400^{\circ}C}$ aufweist, der leicht in einem breiten Bereich von insbesondere 8,0 bis $17,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und vorzugsweise 8,8 bis $16,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ einstellbar ist, und zudem hervorragende optische und mechanische Eigenschaften wie hohe Festigkeit und Bruchzähigkeit aufweist. Diese Glaskeramik ist daher sowohl zur
25 Beschichtung von Oxidkeramiken als auch von Metallen und Legierungen geeignet. Besonders überraschend ist, dass dabei die Bildung einer Glaskeramik mit Lithiummeta- und/oder -disilikat als Hauptkristallphase auch bei Abwesenheit verschiedener bei konventionellen Glaskeramiken als erforderlich angesehener
30 Komponenten wie insbesondere K₂O, Na₂O und BaO gelingt. Die Bildung der erfindungsgemäßen Glaskeramik kann auch durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Lithiumsilikatglases erzielt werden, welches einen Vorläufer für die Lithiumsilikat-Glaskeramik darstellt und vor, während oder nach dem Aufbringen
35 auf das Substrat in diese umgewandelt werden kann.

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-Glaskeramik und das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas mindestens eine und bevorzugt alle der folgenden Komponenten in
5 den angegebenen Mengen enthalten

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	55,1 bis 77,1
Li ₂ O	11,8 bis 17,8
10 Cs ₂ O	4,4 bis 11,7
Al ₂ O ₃	1,7 bis 8,0
P ₂ O ₅	1,3 bis 7,5
ZrO ₂	0 bis 4,5, insbesondere 0 bis 4,0
15 Übergangsmetalloxid	0 bis 7,5, insbesondere 0 bis 7,0,

wobei das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit Ordnungszahl 41 bis 79 und Mischungen dieser Oxide.

20

Vorzugsweise enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas bis zu 70,0 Gew.-%, insbesondere 60,0 bis 70,0 Gew.-% und bevorzugt 64,0 bis 70,0 Gew.-% SiO₂.

25 Auch ist es bevorzugt, dass die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas 12,0 bis 17,5, insbesondere 13,0 bis 17,0 und besonders bevorzugt 14,0 bis 16,0 Gew.-% Li₂O enthalten.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Molverhältnis von SiO₂ zu Li₂O 2,0 bis 3,0, insbesondere 2,2 bis 2,6, bevorzugt 2,3 bis 2,5 und besonders bevorzugt etwa 2,4. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform beträgt das Molverhältnis von SiO₂ zu Li₂O weniger als 2,0, insbesondere 1,5 bis 1,9, bevorzugt 1,6 bis 1,8 und besonders bevorzugt etwa 1,7.

35

Es ist bevorzugt, dass die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas 5,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 5,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 5,5 bis 7,7 Gew.-% und besonders bevorzugt 6,1 bis 7,4 Gew.-% Cs_2O enthalten.

5

Auch ist es bevorzugt, dass die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas 2,0 bis 6,0 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 5,0 und bevorzugt 3,0 bis 4,5 Gew.-% Al_2O_3 enthalten.

10 Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Cs_2O zu Al_2O_3 mindestens 0,1, insbesondere 0,2 bis 2,0, bevorzugt 0,25 bis 1,25 und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0.

Vorzugsweise enthalten das Glas und die Glaskeramik als Keimbildungsmittel 1,5 bis 6,0, insbesondere 2,0 bis 4,0 und bevorzugt 2,5 bis 3,5 Gew.-% P_2O_5 .

Die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-Glaskeramik und das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas können darüber hinaus
20 noch Zusatzkomponenten enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus weiteren Oxiden einwertiger Elemente, Oxiden zweiwertiger Elemente, weiteren Oxiden dreiwertiger Elemente, weiteren Oxiden vierwertiger Elemente, weiteren Oxiden fünfwertiger Elemente, Oxiden sechswertiger Elemente, Schmelzbeschleunigern, Färbemitteln
25 und Fluoreszenzmitteln. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas Zusatzkomponenten in einer Menge von 0 bis 20,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%.

30

Der Begriff "weitere Oxide einwertiger Elemente" bezeichnet Oxide einwertiger Elemente und insbesondere Alkalimetalloxide mit Ausnahme von Li_2O und Cs_2O . Beispiele für geeignete weitere Oxide einwertiger Elemente sind Na_2O , K_2O , Rb_2O und Mischungen davon und
35 insbesondere Na_2O , K_2O und Mischungen davon.

In einer Ausführungsform enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 1,4 Gew.-% und besonders
5 bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-% Na_2O . In einer weiteren Ausführungsform enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,6 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-% K_2O . In einer besonders bevorzugten Ausführungsform
10 enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas weniger als 4,0 Gew.-%, insbesondere weniger als 3,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 2,0 Gew.-% Na_2O und/oder K_2O .

15

Vorzugsweise enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas weniger als 2,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% Rb_2O . Am meisten bevorzugt sind
20 sie im Wesentlichen frei von Rb_2O .

25

Als Oxide zweiwertiger Elemente kommen insbesondere die Erdalkalimetalloxide, vorzugsweise MgO , CaO , SrO , BaO und Mischungen davon, und bevorzugt CaO , SrO und Mischungen davon in Frage.

Vorzugsweise enthalten die Lithiumsilikat-Glaskeramik und das Lithiumsilikatglas weniger als 3,8 Gew.-%, insbesondere weniger als 2,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% BaO . Am meisten bevorzugt sind
30 sie im Wesentlichen frei von BaO .

Der Begriff "weitere Oxide dreiwertiger Elemente" bezeichnet Oxide dreiwertiger Elemente mit Ausnahme von Al_2O_3 . Geeignete Oxide dreiwertiger Elemente sind insbesondere Y_2O_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 und
35 Mischungen davon, und bevorzugt Y_2O_3 und La_2O_3 .

Der Begriff "weitere Oxide vierwertiger Elemente" bezeichnet Oxide vierwertiger Elemente mit Ausnahme von SiO_2 . Beispiele für geeignete weitere Oxide vierwertiger Elemente sind TiO_2 , GeO_2 und ZrO_2 .

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

Beispiele für geeignete Oxide sechswertiger Elemente sind WO_3 und MoO_3 .

Bevorzugt sind ein Glas und eine Glaskeramik, die mindestens ein weiteres Oxid einwertiger Elemente, ein Oxid zweiwertiger Elemente, mindestens ein weiteres Oxid dreiwertiger Elemente, mindestens ein weiteres Oxid vierwertiger Elemente, mindestens ein weiteres Oxid fünfwertiger Elemente und/oder mindestens ein Oxid sechswertiger Elemente enthalten.

Beispiele für Schmelzbeschleuniger sind Fluoride.

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

Die erfindungsgemäß verwendete Glaskeramik weist als Hauptkristallphase vorzugsweise Lithiummetasilikat und/oder Lithiumdisilikat auf.

Der Begriff "Hauptkristallphase" bezeichnet dabei die Kristallphase, die gegenüber den anderen Kristallphasen den höchsten Volumenanteil hat. Wenn zwei Kristallphasen annähernd gleichen Volumenanteil haben, können diese Kristallphasen beide als Hauptkristallphasen vorliegen. In anderen Ausführungsformen kann Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase und Lithiumdisilikat als Nebenphase oder Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase und Lithiummetasilikat als Nebenphase vorliegen.

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

Die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik hat vorzugsweise eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Dieser Wert wurde mit dem Vicker's-Verfahren bestimmt und mittels Niihara-Gleichung berechnet. Weiter hat sie eine hohe biaxiale Bruchfestigkeit von bevorzugt 180 bis 700 MPa. Überdies zeigt sie eine hohe chemische Beständigkeit, die durch Masseverlust nach Lagerung in Essigsäure ermittelt wurde. Die chemische Beständigkeit beträgt insbesondere weniger als $100 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die biaxiale Bruchfestigkeit und die chemische Beständigkeit wurden gemäß ISO 6872 (2008) bestimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Glaskeramik Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase. Insbesondere enthält die Glaskeramik mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 15 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen, bezogen auf die gesamte Glaskeramik. Diese Lithiummetasilikat-Glaskeramik zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften aus. Vorzugsweise weist sie eine

Biegefestigkeit im Bereich von etwa 180 bis 300 MPa und/oder eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ auf. Sie kann z.B. durch
5 Wärmebehandlung eines entsprechenden Lithiumsilikatglases und insbesondere eines entsprechenden Lithiumsilikatglases mit Keimen gebildet werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält
10 die Glaskeramik Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase. Insbesondere 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. Diese Lithiumdisilikat-Glaskeramik zeichnet sich durch besonders
15 gute mechanische Eigenschaften aus. Vorzugsweise weist sie eine Biegefestigkeit im Bereich von etwa 400 bis 700 MPa und/oder eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ auf. Sie kann z.B. durch Wärmebehand-
20 lung der Lithiummetasilikat-Glaskeramik erzeugt werden. Sie kann aber auch durch Wärmebehandlung eines entsprechenden Lithiumsilikatglases oder eines entsprechenden Lithiumsilikatglases mit Keimen gebildet werden.

25 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Lithiumsilikat-Glaskeramik mindestens eine Cäsiumaluminosilikat-Kristallphase aufweist. Es hat sich überraschend gezeigt, dass eine solche Kristallphase die Einstellbarkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten insbesondere zu höheren Werten verbessert. Das Cäsiumaluminosilikat hat bevorzugt
30 die Formel $\text{Cs}_x\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$, wobei x 0,70 bis 0,90, insbesondere 0,75 bis 0,85, bevorzugt 0,80 bis 0,82 und besonders bevorzugt 0,808 bis 0,810 ist. Am meisten bevorzugt ist ein Cäsiumaluminosilikat, das die Formel $\text{Cs}_{0,809}\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$ hat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Lithiumsilikat-Glaskeramik verwendet, die ferner eine Lithiumaluminosilikat-Kristallphase enthält. Es hat sich überraschend gezeigt, dass eine solche Kristallphase die Einstellbarkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten insbesondere zu niedrigeren Werten verbessert. Das Lithiumaluminosilikat hat bevorzugt die Formel $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{SiO}_2$.

Als weitere Kristallphasen der Lithiumsilikat-Glaskeramik kommen insbesondere Li_3PO_4 , SiO_2 und TiO_2 in Frage.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein Lithiumsilikatglas verwendet. Dieses Lithiumsilikatglas enthält vorzugsweise Keime, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind. Ein solches Lithiumsilikatglas mit Keimen kann insbesondere durch Wärmebehandlung eines entsprechenden Lithiumsilikatglases gebildet werden. Durch eine weitere Wärmebehandlung kann dann die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat-Glaskeramik gebildet werden, die ihrerseits durch weitere Wärmebehandlung in die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt werden kann, oder es kann auch bevorzugt direkt die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik aus dem Glas mit Keimen gebildet werden. Mithin können das Lithiumsilikatglas, das Lithiumsilikatglas mit Keimen und die Lithiummetasilikat-Glaskeramik als Vorstufen zur Erzeugung einer erfindungsgemäßen hochfesten Lithiummeta- oder -disilikat-Glaskeramik angesehen werden. Vorzugsweise wird das Lithiumsilikatglas vor, während oder nach dem Aufbringen auf das Substrat in eine wie oben beschriebene Glaskeramik umgewandelt.

Zur Herstellung des Lithiumsilikatglases kann insbesondere so vorgegangen werden, dass eine Mischung von geeigneten Ausgangsmaterialien, wie z.B. Carbonaten, Oxiden, Phosphaten und Fluoriden, bei Temperaturen von insbesondere 1300 bis 1600°C für 2 bis 10 h erschmolzen wird. Zur Erzielung einer besonders hohen

Homogenität wird die erhaltene Glasschmelze in Wasser gegossen, um ein Glasgranulat zu bilden, und das erhaltene Granulat wird dann erneut aufgeschmolzen. Die Schmelze kann dann in Formen gegossen werden, um Rohlinge des Lithiumsilikatglases, sogenannte
5 Massivglasrohlinge oder monolithische Rohlinge, zu erzeugen. Es ist ebenfalls möglich, die Schmelze erneut in Wasser zu geben, um ein Granulat herzustellen. Dieses Granulat kann dann nach Mahlen und gegebenenfalls Zugabe weiterer Komponenten, wie Färbe- und Fluoreszenzmitteln, zu einem Rohling, einem sogenannten Pulver-
10 pressling, gepresst werden. Schließlich kann das Lithiumsilikatglas nach Granulierung auch zu einem Pulver verarbeitet werden.

Anschließend wird das Lithiumsilikatglas, z.B. in Form eines
15 Massivglasrohlings, eines Pulverpresslings oder in Form eines Pulvers, mindestens einer Wärmebehandlung im Bereich von 450 bis 1050 °C unterzogen. Es ist bevorzugt, dass zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 480 bis 580 °C, insbesondere 480 bis 560 °C und bevorzugt 480 bis 520 °C eine erste Wärmebehandlung
20 durchgeführt wird, um ein Glas mit Keimen herzustellen, welche zur Bildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikat-kristallen geeignet sind. Diese erste Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von 5 bis 120 Minuten, insbesondere 10 bis 60 Minuten und bevorzugt 10 bis 30 Minuten durchgeführt. Das
25 Glas mit Keimen kann dann bevorzugt mindestens einer weiteren Temperaturbehandlung bei einer höheren Temperatur und insbesondere mehr als 580 °C unterworfen werden, um Kristallisation von Lithiummetasilikat oder von Lithiumdisilikat zu bewirken. Diese weitere Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von
30 10 bis 120 Minuten, insbesondere 10 bis 60 Minuten und besonders bevorzugt 20 bis 30 Minuten durchgeführt. Zur Kristallisation von Lithiummetasilikat erfolgt die weitere Wärmebehandlung üblicherweise bei 600 bis 950 °C, bevorzugt 620 bis 850 °C und ganz besonders bevorzugt 650 bis 750 °C. Zur Kristallisation von
35 Lithiumdisilikat erfolgt die weitere Wärmebehandlung üblicherweise

bei 750 bis 1050 °C, bevorzugt 800 bis 1000 °C, besonders bevorzugt 820 bis 950 °C und ganz besonders bevorzugt 850 bis 900 °C.

Die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-Glaskeramik und das
5 erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas liegen insbesondere
in Form von Pulvern, Granulaten oder Rohlingen, z.B. monolithische
Rohlingen, wie Plättchen, Quadern oder Zylinder, oder Pulverpress-
lingen, in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter
10 Form, vor. In diesen Formen können sie einfach weiterverarbeitet
werden. Sie können aber auch in Form eines Überwurfs für dentale
Restaurationen, wie insbesondere Kronen, vorliegen. Dabei ist es
bevorzugt, dass die Glaskeramik oder das Glas durch maschinelle
Bearbeitung oder Verpressen zur gewünschten Geometrie verformt
werden.

15

Die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-Glaskeramik und das
erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas eignen sich insbesondere
zur Beschichtung von Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat eine
Oxidkeramik. Dabei sind Zirkonoxidkeramiken besonders bevorzugt.
Beispiele für geeignete Zirkonoxidkeramiken sind Keramiken auf
Basis von polykristallinem tetragonalem Zirkoniumoxid (tetragonal
zirconia polycrystal, TZP), bei denen die tetragonale Form durch
25 Zusatz von Y_2O_3 und/oder CeO_2 stabilisiert ist.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat ein
Metall oder eine Legierung. Dabei sind Nichtedelmetall-
Legierungen und insbesondere Nichteisen-Legierungen, die für
30 dentale Anwendungen geeignet sind, besonders bevorzugt. Beispiele
für geeignete Legierungen sind insbesondere Legierungen vom Typ
Ni-Cr, Co-Cr und Co-Cr-W.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Substrat eine Dentalrestau-
35 ration und insbesondere eine Brücke, ein Inlay, ein Onlay, ein

Veneer, ein Abutment, eine Teilkrone, ein Krone oder ein Schale ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen, bei dem eine wie oben beschriebene Lithiumsilikat-Glaskeramik oder ein wie oben beschriebenes Lithiumsilikatglas auf das Substrat aufgebracht werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um ein wie vorstehend beschriebenes Substrat.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas durch Aufsintern und bevorzugt durch Aufpressen auf das Substrat aufgebracht.

Beim Aufsintern werden die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das erfindungsgemäße Lithiumsilikatglas in üblicher Weise, z.B. als Pulver, auf das zu beschichtende Material aufgebracht und anschließend bei erhöhter Temperatur gesintert.

Bei dem bevorzugten Aufpressen werden die erfindungsgemäße Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das erfindungsgemäße Lithiumsilikatglas, z.B. in Form von Pulverpresslingen oder monolithischen Rohlingen, bei einer erhöhten Temperatur, von z.B. 700 bis 1200°C, in einen viskose Zustand überführt und unter Anwendung von geringem Druck, z.B. 2 bis 10 bar, auf das Substrat aufgepresst. Hierzu können insbesondere die in der EP 231 773 A1 beschriebenen Verfahren und der dort offenbarte Pressofen eingesetzt werden. Ein geeigneter Ofen ist z.B. der Programat EP 5000 der Ivoclar Vivadent AG.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas durch Fügen auf das Substrat aufgebracht. Geeignete Fügeverfahren sind an sich bekannt und umfassen beispielsweise Fügen mittels

eines Glas- oder Glaskeramiklots, Fügen durch Kleben mittels eines Adhäsivs oder Dentalzements, Fügen durch Senken mittels einer Temperaturbehandlung, bei der die zu fügenden Werkstoffe erweicht werden, und Fügen durch Reibverschweißung oder Ansprengen.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas vor dem Fügen durch Heißpressen oder durch maschinelle Bearbeitung zu einer gewünschten Geometrie verformt.

10

Das Heißpressen erfolgt üblicherweise unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Es ist bevorzugt, dass das Heißpressen bei einer Temperatur von 700 bis 1200°C erfolgt. Weiter ist es bevorzugt, das Heißpressen bei einem Druck von 2 bis 10 bar durchzuführen. Dabei wird durch viskoses Fließen des eingesetzten Materials die gewünschte Formänderung erreicht. Für das Heißpressen können die erfindungsgemäße Lithiummetasilikat-Glaskeramik, die erfindungsgemäße Lithiumdisilikat-Glaskeramik, das erfindungsgemäße Lithiumsilikatglas und insbesondere das erfindungsgemäße Lithiumsilikatglas mit Keimen verwendet werden. Dabei können die Glaskeramiken und Gläser insbesondere in Form von Rohlingen, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden.

25

Die maschinelle Bearbeitung erfolgt üblicherweise durch materialabtragende Verfahren und insbesondere durch Fräsen und/oder Schleifen. Es ist besonders bevorzugt, dass die maschinelle Bearbeitung im Rahmen eines CAD/CAM-Verfahrens durchgeführt wird.

30

Für die maschinelle Bearbeitung können das Lithiumsilikatglas, das Lithiumsilikatglas mit Keimen, die Lithiummetasilikat- und die Lithiumdisilikat-Glaskeramik verwendet werden. Dabei können die Gläser und Glaskeramiken insbesondere in Form von Rohlingen, z.B. Massivrohlingen oder Pulverpresslingen, z.B. in ungesinterter, teilgesinterter oder dichtgesinterter Form, eingesetzt werden.

35

Für die maschinelle Bearbeitung wird bevorzugt Lithiumsilikat-Glaskeramik insbesondere mit Lithiumdisilikat und bevorzugt mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase verwendet. Die Lithiumsilikat-Glaskeramik kann auch in einer noch nicht vollständig kristallisierten Form eingesetzt werden, die durch Wärmebehandlung bei niedrigerer Temperatur erzeugt wurde. Dies bietet den Vorteil, dass eine leichtere maschinelle Bearbeitung und damit der Einsatz von einfacheren Apparaten zur maschinellen Bearbeitung möglich ist. Nach der maschinellen Bearbeitung eines solchen teilkristallisierten Materials wird dieses regelmäßig einer Wärmebehandlung bei höherer Temperatur und insbesondere 750 bis 1050 °C, bevorzugt 800 bis 950 °C und besonders bevorzugt etwa 850 bis 900 °C unterzogen, um weitere Kristallisation von Lithiummetasilikat oder vorzugsweise Lithiumdisilikat hervorzurufen.

15

Allgemein können die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas nach der Verformung durch Heißpressen oder maschinelle Bearbeitung insbesondere noch wärmebehandelt werden, um eingesetzte Vorläufer, wie Lithiumsilikatglas, Lithiumsilikatglas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik, in Lithiummeta- und/oder -disilikat-Glaskeramik umzuwandeln, die Kristallisation von Lithiummeta- und/oder -disilikat zu steigern, oder die Porosität, z.B. eines eingesetzten porösen Pulverpresslings, zu vermindern.

25

Es ist bevorzugt, dass nach Abschluss des Beschichtungsvorganges eine Beschichtung erhalten wird, die eine Lithiumsilikat-Glaskeramik mit Lithiummeta- und/oder -disilikat als Hauptkristallphase umfasst, da sie über besonders gute Eigenschaften verfügt. Dabei sind Glaskeramiken besonders bevorzugt, die die oben beschriebenen Kristallphasen und mechanischen Eigenschaften aufweisen.

35

Weiterhin betrifft die Erfindung einen Verbundwerkstoff, der eine wie oben definierte Lithiumsilikat-Glaskeramik oder ein wie oben definiertes Lithiumsilikatglas auf einem Substrat ausgewählt aus

Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen umfasst. Dabei sind alle Ausführungsformen bevorzugt, die auch für die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-Glaskeramik, das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas sowie das Substrat als bevorzugt angegeben sind.

5 Der Verbundwerkstoff kann insbesondere mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Lithiumsilikat-Glaskeramik, die die folgenden Komponenten enthält

10

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	54,0 bis 78,0, insbesondere 55,1 bis 77,1
Li ₂ O	11,0 bis 19,0, insbesondere 11,8 bis 17,8
Cs ₂ O	4,6 bis 13,0, insbesondere 4,7 bis 11,7
15 Al ₂ O ₃	1,0 bis 9,0, insbesondere 1,7 bis 8,0
P ₂ O ₅	0,5 bis 9,0, insbesondere 1,3 bis 7,5
Rb ₂ O	0 bis 7,0, insbesondere 0 bis 5,0
BaO	0 bis 3,7, insbesondere 0 bis 3,0
ZrO ₂	0 bis 4,5, insbesondere 0 bis 4,0
20 Übergangsmetalloxid	0 bis 7,5, insbesondere 0 bis 7,0,

wobei das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit
25 Ordnungszahl 41 bis 79 und Mischungen dieser Oxide.

Außerdem betrifft die Erfindung auch ein Lithiumsilikatglas, das die Komponenten der vorstehenden Glaskeramik enthält.

30 Das Lithiumsilikatglas und die Lithiumsilikat-Glaskeramik können darüber hinaus auch noch andere Komponenten enthalten, wie sie oben für die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-Glaskeramik und das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas angegeben sind. Dabei sind alle Ausführungsformen bevorzugt, die
35 auch für die erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikat-

Glaskeramik und das erfindungsgemäß verwendete Lithiumsilikatglas als bevorzugt angegeben sind.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

5

Beispiele

Es wurden insgesamt 28 erfindungsgemäße Gläser und Glaskeramiken mit den in Tabelle I angegebenen Zusammensetzungen über Erschmelzung entsprechender Ausgangsgläser und anschließende Wärmebehandlung zur gesteuerten Keimbildung und Kristallisation hergestellt.

Dazu wurden zunächst die Ausgangsgläser im 100 bis 200 g Maßstab aus üblichen Rohstoffen bei 1450 bis 1550 °C erschmolzen, wobei das Erschmelzen sehr gut ohne Bildung von Blasen oder Schlieren möglich war. Durch Eingießen der Ausgangsgläser in Wasser wurden Glasfritten hergestellt, die zur Homogenisierung anschließend ein zweites Mal bei 1450 bis 1550 °C für 1 bis 3 h geschmolzen wurden. Die erhaltenen Glasschmelzen wurden dann in vorgewärmte Formen gegossen, um Glasmonolithe zu erzeugen. Alle Glasmonolithe erwiesen sich als transparent.

Die Glasmonolithe wurden dann durch thermische Behandlung zu erfindungsgemäßen Gläsern und Glaskeramiken umgewandelt. Die angewendeten thermischen Behandlungen zur gesteuerten Keimbildung und gesteuerten Kristallisation sind ebenfalls in Tabelle I angegeben. Dabei bedeuten

30	T_N und t_N	Angewendete Temperatur und Zeit für Keimbildung
	T_C und t_C	Angewendete Temperatur und Zeit für erste Kristallisation
	T_{FC} und t_{FC}	Angewendete Temperatur und Zeit für endgültige Kristallisation
35	T_{press} und t_{press}	Angewendete Temperatur und Zeit für Heißpressen

Es ist ersichtlich, dass eine erste Wärmebehandlung im Bereich von 470 bis 580 °C zur Bildung von Lithiumsilikat-Gläsern mit Keimen führte und diese Gläser durch eine weitere Wärmebehandlung bei 600 bis 750 °C zu Glaskeramiken mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase kristallisierten, wie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen festgestellt wurde. Lediglich im Falle der Beispiele 8, 11 und 12 wurde (auch) Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase gebildet. Eine abschließende Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 840 bis 950 °C führte schließlich überwiegend zur Bildung von Glaskeramiken mit Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase. Im Falle der Beispiele 3, 5 und 9 wurden Glaskeramiken mit Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase erhalten.

Die erzeugten Lithiumdisilikat-Glaskeramiken hatten hohe Bruchzähigkeiten, gemessen als kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} nach der SEVNB-Methode, von mehr als $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ und insbesondere sogar mindestens $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.

Auch die Biaxialfestigkeit σ_B war mit mindestens 250 MPa und bis zu mehr als 600 MPa hoch. Sie wurde gemäß Dentalnorm ISO 6872 (2008) an Prüfkörpern bestimmt, die durch maschinelle Bearbeitung der jeweiligen Lithiumdisilikat-Glaskeramik hergestellt wurden. Zur Bearbeitung wurde eine CEREC-InLab Maschine (Sirona, Bensheim) verwendet.

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

Im Folgenden werden einige Beispiele näher beschrieben:

Beispiel 10

Aus einer Mischung der Rohstoffe mit der in Tabelle I für
Beispiel 10 angegebenen Zusammensetzung wurde bei einer Temperatur
5 von 1500 °C für 2 h ein Glas erschmolzen und durch anschließendes
Eingießen in Wasser eine Glasfritte hergestellt. Nach dem
Trocknen der Glasfritte im Trockenschrank bis 750 °C wurde diese
erneut bei 1500 °C für 2,5 h aufgeschmolzen und dann in Graphit-
10 Formen gegossen, um Glasmonolithe herzustellen. Unmittelbar nach
der Entformung der heißen Glasmonolithe wurden diese für 10 min
bei 500 °C entspannt und keimgebildet und anschließend langsam
auf Raumtemperatur abgekühlt.

Vor der weiteren Bearbeitung wurden die Glasblöcke in eine
15 Lithiummetasilikat-Glaskeramik umgewandelt. Dazu wurden die
Glasblöcke in einen auf 400°C vorgewärmten Ofen gegeben. Nach
einer Haltezeit von 20 min wurde die Temperatur mit einer
Aufheizrate von 10 K/min auf 700 °C erhöht und diese Temperatur
für 20 min gehalten. Im geschlossenen Ofen wurden die Blöcke
20 anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um eine CAM-Bearbeitung der Metasilikatblöcke mittels Sirona
inLab Schleifmaschinen zu ermöglichen, wurden die entsprechenden
Halter auf die Blöcke aufgeklebt. Die schleifende Bearbeitung
25 erfolgte mit diamantbeschichteten Schleifwerkzeugen. Aus den
Blöcken wurden Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und
einer Dicke von ca. 2 mm herausgeschliffen.

Die Überführung der geschliffenen Körper aus dem
30 Metasilikatzustand in den Disilikatzustand erfolgte über eine
weitere thermische Behandlung. Dabei wurden die Körper in einem
Ofen vom Typ Programat (Ivoclar Vivadent AG) auf eine Temperatur
von 920 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 7 min langsam auf
eine Temperatur von 400°C abgekühlt und aus dem Ofen genommen.
35 Die XRD-Analyse des so hergestellten Materials zeigte neben der

Hauptphase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ unter anderem die Nebenphase $\text{Cs}_{0.809}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})$, welche für einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramiken verantwortlich ist. Die so hergestellte Glaskeramik eignet sich dadurch zum Fügen auf Metallen und Metalllegierungen.

5 Die kristallisierten Plättchen wurden daraufhin mit Diamantschleifscheiben auf eine Dicke von ca. 1.2 mm geschliffen und bis $0,5 \mu\text{m}$ poliert. An den so hergestellten und präparierten Proben wurde daraufhin die Biaxialfestigkeit bestimmt. Es wurde eine mittlere Festigkeit von 608 MPa gemessen.

10

Beispiel 14

Aus einer Mischung der Rohstoffe mit der in Tabelle I für Beispiel 14 angegebenen Zusammensetzung wurde bei einer Temperatur
15 von 1500°C für 2 h ein Glas erschmolzen und durch anschließendes Eingießen in Wasser eine Glasfritte hergestellt. Die getrocknete Glasfritte wurde daraufhin erneut bei 1500°C für 2,5 h geschmolzen und dann zur Herstellung von Glasmonolithen in Graphit-Formen gegossen. Die Entspannung und Keimbildung der so
20 hergestellten Glasblöcke erfolgte unmittelbar nach der Entformung bei 500°C für 10 min, gefolgt von einer langsamen Abkühlung auf Raumtemperatur.

Vor der weiteren Bearbeitung wurden die Glasblöcke in den
25 Metasilikatzustand überführt. Dazu wurden die Glasblöcke in einen auf 400°C vorgewärmten Ofen gegeben. Nach einer Haltezeit von 20 min wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 600°C erhöht und diese Temperatur für 120 min gehalten. Im geschlossenen Ofen wurden die Blöcke anschließend langsam auf
30 Raumtemperatur abgekühlt. An den so kristallisierten Blöcken wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Li_2SiO_3 konnte als Hauptkristallphase identifiziert werden.

Um eine CAM-Bearbeitung der Metasilikatblöcke mittels Sirona
35 inLab Schleifmaschinen zu ermöglichen, wurden die entsprechenden

Halter auf die Blöcke aufgeklebt. Die schleifende Bearbeitung erfolgte mit diamantbeschichteten Schleifwerkzeugen. Aus den Blöcken wurden Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und einer Dicke von ca. 2 mm herausgeschliffen.

5

Die Überführung der geschliffenen Körper aus dem Metasilikatzustand in den Disilikatzustand erfolgte über eine weitere thermische Behandlung. Dabei wurden die Körper in einem Ofen vom Typ Programat (Ivoclar Vivadent AG) auf eine Temperatur von 905 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 30 min langsam auf eine Temperatur von 400 °C abgekühlt und aus dem Ofen genommen. Eine XRD-Analyse des so behandelten Materials zeigte neben der Hauptkristallphase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ unter anderem eine Lithiumaluminosilikat-Nebenphase. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $\text{WAK}_{100-400^\circ\text{C}}$ betrug $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Aufgrund des niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist die so hergestellte Glaskeramik geeignet zum Fügen auf Zirkonoxid-Keramiken.

10

15

Beispiel 15

20

Aus einer Mischung der Rohstoffe mit der in Tabelle I für Beispiel 15 angegebenen Zusammensetzung wurde bei einer Temperatur von 1500 °C für 2 h ein Glas erschmolzen und durch anschließendes Eingießen in Wasser eine Glasfritte hergestellt. Die getrocknete Glasfritte wurde daraufhin erneut bei 1500 °C für 2,5 h geschmolzen und dann zur Herstellung von Glasmonolithen in Graphit-Formen gegossen. Die Entspannung und Keimbildung der so hergestellten Glasblöcke erfolgte unmittelbar nach der Entformung bei 500 °C für 10 min, gefolgt von einer langsamen Abkühlung auf Raumtemperatur.

25

30

a) CAM-Bearbeitung von Metasilikatblöcken und Überführung in Lithiumdisilikat

Zur Überführung in den Metasilikatzustand wurden die Glasblöcke
5 in einen auf 400 °C vorgewärmten Ofen gegeben. Nach einer
Haltezeit von 20 min wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate
von 10 K/min auf 650 °C erhöht und diese Temperatur für 60 min
gehalten. Im geschlossenen Ofen wurden die Blöcke anschließend
10 langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. An den so kristallisierten
Blöcken wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Li_2SiO_3
konnte als Hauptkristallphase identifiziert werden.

Um eine CAM-Bearbeitung der Metasilikatblöcke mittels Sirona
inLab Schleifmaschinen zu ermöglichen, wurden die entsprechenden
15 Halter auf die Blöcke aufgeklebt. Die schleifende Bearbeitung
erfolgte mit diamantbeschichteten Schleifwerkzeugen. Aus den
Blöcken wurden Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und
einer Dicke von ca. 2 mm herausgeschliffen.

20 Die Überführung der geschliffenen Körper aus dem
Metasilikatzustand in den Disilikatzustand erfolgte über eine
weitere thermische Behandlung. Dabei wurden die Körper in einem
Ofen vom Typ Programat (Ivoclar Vivadent AG) auf eine Temperatur
von 920 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 60 min langsam
25 auf eine Temperatur von 400 °C abgekühlt und aus dem Ofen
genommen. Die XRD-Analyse des so hergestellten Materials zeigte
neben der Hauptphase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ unter anderem die Nebenphase
 $\text{Cs}_{0.809}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})$. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $\text{WAK}_{100-400^\circ\text{C}}$
betrug $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die so hergestellte Glaskeramik eignet sich
30 dadurch zum Fügen auf Metallen und Metalllegierungen.

Die kristallisierten Plättchen wurden daraufhin mit Diamant-
schleifscheiben auf eine Dicke von ca. 1.2 mm geschliffen und bis
0,5 μm poliert. An den so hergestellten und präparierten Proben
35 wurde daraufhin eine Biaxialfestigkeit bestimmt. Es wurde eine
mittlere Festigkeit von 350 MPa gemessen.

- b) CAM-Bearbeitung von Metasilikatblöcken, Überführung in Lithiumdisilikat und Fügen auf Legierung

Ein weiterer Glasblock wurde über eine Temperaturbehandlung bei
5 600 °C für 120 min in eine Glaskeramik mit der Hauptkristallphase
Li₂SiO₃ überführt. Der Metasilikatblock wurde daraufhin mit einem
Halter passend für die Bearbeitung durch Sirona inLab-
Schleifmaschinen versehen und es wurde aus dem Block ein Überwurf
herausgeschliffen. Der Überwurf wurde daraufhin durch eine
10 Temperaturbehandlung bei 940 °C für 15 min in den
Disilikatzustand überführt. Eine Gerüststruktur aus der Legierung
d.SIGN[®] 30 (Ivoclar Vivadent AG) wurde mit dem Opaker IPS Classic
(Ivoclar Vivadent AG) opakiert und anschließend gebrannt. Unter
Zuhilfenahme eines silikatischen Glaskeramikklotes mit einem
15 thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ wurde
daraufhin das Gerüst mit dem Überwurf bei einer Füge­temperatur
von 800 °C für 7 min gefügt.

Beispiel 22

20 Aus einer Mischung der Rohstoffe mit der in Tabelle I für
Beispiel 22 angegebenen Zusammensetzung wurde bei einer Temperatur
von 1500 °C für 2 h ein Glas erschmolzen und durch anschließendes
Eingießen in Wasser eine Glasfritte hergestellt. Nach dem
25 Trocknen der Glasfritte im Trockenschrank wurde diese erneut bei
1500 °C für 2 h aufgeschmolzen und dann in Graphit-Formen
gegossen, um Glasmonolithe herzustellen. Unmittelbar nach der
Entformung der heißen Glasmonolithe wurden diese für 10 min bei
480 °C entspannt und keimgebildet und anschließend langsam auf
30 Raumtemperatur abgekühlt.

a) CAM-Bearbeitung von Metasilikatblöcken und Überführung in Lithiumdisilikat

Um eine CAM-Bearbeitung der Metasilikatblöcke mittels Sirona
5 inLab Schleifmaschinen zu ermöglichen, wurden die entsprechenden
Halter auf die Blöcke aufgeklebt. Die schleifende Bearbeitung
erfolgte mit diamantbeschichteten Schleifwerkzeugen. Aus den
Blöcken wurden Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und
einer Dicke von ca. 2 mm herausgeschliffen.

10

Die Überführung der geschliffenen Körper in den Disilikatzustand
erfolgte über eine thermische Behandlung. Dabei wurden die Körper
in einem Ofen vom Typ Programat (Ivoclar Vivadent AG) auf eine
Temperatur von 900°C erhitzt und nach einer Haltezeit von 7 min
15 langsam auf eine Temperatur von 400 °C abgekühlt und aus dem Ofen
genommen.

Die kristallisierten Plättchen wurden daraufhin mit Diamant-
schleifscheiben auf eine Dicke von ca. 1.2 mm geschliffen und bis
20 0,5 µm poliert. An den so hergestellten und präparierten Proben
wurde daraufhin die Biaxialfestigkeit bestimmt. Es wurde eine
mittlere Festigkeit von 319 MPa gemessen.

b) Heißpressen von keimgebildetem Glas zu Restaurationen

25

Für das Heißpressen wurden Restaurationen verschiedener Geometrien
aus Kunststoff (PMMA) in dentaler Einbettmasse eingebettet, der
Kunststoff wurde ausgebrannt und die keimgebildeten Glasblöcke
wurden bei einer Temperatur von 950 °C (Haltezeit 25 min) und
30 Verwendung eines EP5000 innerhalb von 2,29 min verpresst. Nach
dem vollständigen Abkühlen wurden die Restaurationen mit einem Sand-
strahlgerät ausgebettet und von ihren Presskanälen abgetrennt und
beschliffen. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $WAK_{100-400^{\circ}\text{C}}$
betrug $11,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

35

Beispiel 23A

Eine Mischung von Oxiden und Carbonaten mit der in Tabelle I für
Beispiel 23 angegebenen Zusammensetzung wurde zunächst in einem
5 Speed Mixer für 2 Minuten gemischt und anschließend bei 1500 °C
für 2 h in einem Platin/Rhodium-Tiegel (Pt/Rh-90/10) eingeschmolzen.
Die Schmelze wurde dann in Wasser gegossen, um ein feinteiliges
Granulat zu erhalten, welches nach dem Trocknen erneut 2 h bei
1500 °C zur Verbesserung der Homogenität geschmolzen wurde.
10 Anschließend wurden zylindrische Glasrohlinge mit einem Durchmesser
von 12,5 mm in vorgeheizte, teilbare Stahlformen gegossen, in
einen auf 470 °C vorgeheizten Ofen überführt und für 10 min
entspannt. Auf diese Weise wurde ein Glas mit Keimen erhalten.

15 a) Heißpressen von keimgebildetem Glas zu Restaurationen

Für das Heißpressen wurden Restaurationen verschiedener Geometrien
aus Kunststoff (PMMA) in dentaler Einbettmasse eingebettet, der
Kunststoff wurde ausgebrannt und die keimgebildeten Glaszylinder
20 wurden bei einer Temperatur von 920 °C (Haltezeit 25 min) und
Verwendung eines EP5000 innerhalb von 4,20 min verpresst. Nach
dem vollständigen Abkühlen wurden die Restaurationen mit einem Sand-
strahlgerät ausgebettet und von ihren Presskanälen abgetrennt und
beschliffen. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $WAK_{100-400^{\circ}\text{C}}$
25 betrug $12,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

b) Heißpressen von keimgebildetem Glas auf Legierung

Das Glas mit Keimen wurde 30 min bei 890 °C kristallisiert und
30 durch Heißpressen bei 940 °C auf eine Metallegierung d.Sign 30
(Ivoclar Vivadent AG) in einem Ofen vom Typ Programat EP 5000
(Ivoclar Vivadent AG) aufgepresst. Als Zwischenschicht zwischen
Metall und Pressglaskeramik wurde ein ZrO₂-haltiger Opaker aus
dem Sortiment IPS classic® (Ivoclar Vivadent AG) verwendet. Nach
35 dem Pressvorgang konnte eine defektfreie Oberfläche erreicht
werden. Somit ist diese Glaskeramik zum Überpressen von Dentalkronen

aus Nichtedelmetall-Legierungen, insbesondere von Co-Cr und Ni-Cr-Legierungen, geeignet.

Beispiel 23B

5

Aus den Rohstoffen des Beispiels 23 wurde bei Temperaturen zwischen 1450 und 1550 °C für 1 bis 3 h ein Glas erschmolzen und durch anschließendes Eingießen in Wasser eine Glasfritte hergestellt. Nach dem Trocknen der Glasfritte im Trockenschrank wurde diese
10 auf eine Korngröße von < 45 µm zerkleinert.

a) Schichten von Glaspulver auf Legierung und Sintern

Das Glaspulver wurde mit einer Modellierflüssigkeit gemischt und
15 die Mischung wurde auf eine Einzelzahnkrone der Legierung IPS d.SIGN® 30 (Ivoclar Vivadent AG) aufgebracht. Als Zwischenschicht zwischen Metall und geschichtetem Pulver wurde der Opaker aus dem Sortiment IPS classic® (Ivoclar Vivadent AG) verwendet. Im Anschluss daran wurde die aufgeschichtete Mischung in einem
20 Dentalofen P100 (Ivoclar Vivadent AG) bei einer Haltetemperatur von 850 °C und einer Haltezeit von 5 min zweimalig aufgesintert (2 Korrekturbrände). Nach dem Aufsintern folgten das Auftragen der Universalglasur (Ivoclar Vivadent AG) und ein Glasurbrand bei
25 850 °C und einer Haltezeit von 5 min.

25

b) Schichten eines gesinterten Glases auf Legierung und Sintern

Das Glaspulver wurde zu Rohlingen mit einem Gewicht von 40 g
30 verarbeitet und für eine Stunde bei 940 °C gesintert. Im Anschluss daran wurde der gesinterte Körper 1,30 min an der Luft gekühlt und anschließend in Wasser abgeschreckt und getrocknet. Dieser gesinterte Körper wurde erneut auf eine Korngröße von < 45 µm zerkleinert und analog dem Glaspulver auf eine Einzelzahnkrone aus der Metalllegierung IPS d.SIGN® 30 aufgeschichtet. Als Zwischen-
35 schicht zwischen Metall und geschichtetem Pulver wurde ebenfalls

der Opaker aus dem Sortiment IPS classic® (Ivoclar Vivadent AG) verwendet. Die Korrekturbrände erfolgten bei 900 °C für 5 min.

Beispiel 26

5

Eine Mischung von Oxiden und Carbonaten mit der in Tabelle I für Beispiel 26 angegebenen Zusammensetzung wurde zunächst in einem Speed Mixer für 2 Minuten gemischt und anschließend bei 1500 °C für 2 h in einem Platin/Rhodium-Tiegel (Pt/Rh-90/10) eingeschmolzen.

10

Die Schmelze wurde dann in Wasser gegossen, um ein feinteiliges Granulat zu erhalten, welches nach dem Trocknen erneut 2 h bei 1500°C zur Verbesserung der Homogenität geschmolzen wurde. Anschließend wurden zylindrische Glasrohlinge mit einem Durchmesser von 12,5 mm in vorgeheizte, teilbare Stahlformen gegossen und in einen auf 480 °C vorgeheizten Ofen überführt und für 10 Minuten entspannt. Auf diese Weise wurde ein Glas mit Keimen erhalten.

15

a) Heißpressen von keimgebildetem Glas zu Restaurationen

20

Für das Heißpressen wurden Restaurationen verschiedener Geometrien aus Kunststoff (PMMA) in dentaler Einbettmasse eingebettet, der Kunststoff wurde ausgebrannt und die keimgebildeten Glaszylinder wurden bei einer Temperatur von 930 °C (Haltezeit 25 min) und Verwendung eines EP5000 innerhalb von 1,25 min verpresst. Nach dem vollständigen Abkühlen wurden die Restaurationen mit einem Sandstrahlgerät ausgebettet und von ihren Presskanälen abgetrennt und geschliffen. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $WAK_{100-400^{\circ}C}$ betrug $12,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

25

30

b) Heißpressen auf Zirkonoxidkeramik

Das Glas wurde durch Heißpressen bei 940 °C auf eine Zirkonoxidkeramik des Typs 3Y-TZP (Fa. Tosoh, Japan) in einem Pressofen Programat EP5000 (Ivoclar Vivadent AG) aufgebracht. Nach Abschluss des Beschichtungsprozesses konnte eine defektfreie Glaskeramik-Krone erhalten werden.

35

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T _g / °C	492	474	462	492	476	482	472	465	464	477
T _N / °C	510	510	480	510	500	500	490	480	480	500
t _N / min	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _C / °C	700	700	680	700	720	700	700	700	660	700
t _C / min	20	20	40	20	20	20	10	20	60	20
Haupt- kristall- phase	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 Si ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃
andere Kristall- phasen										Li ₂ Si ₂ O ₅
T _{FC} / °C	920	900	930	900	910	910	880	840	910	920
t _{FC} / min	7	7	10	7	30	7	7	7	10	7
T _{press} / °C										
t _{press} / min										
Haupt- kristall- phase	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ Si ₂ O ₅
andere Kristall- phasen	Li ₂ SiO ₃ Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₂ SiO ₃ Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₂ SiO ₃ Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS
L*										
a*										
b*										
CR										
WAK _{100-400°C} / 10 ⁻⁶ ·K ⁻¹		13,3	12,9	12,4	11,7	13,6	12,4	11,3	12,2	16,1
K _{TC} / MPa m ^{0,5}		2,8								
σ _B / MPa	385	470		338		253	432	352		608

CAS = Cs_{0,809}(AlSi₅O₁₂)

L*,a*,b*: Farbkoordinaten der Proben, ermittelt nach DIN 5033 und DIN 6174

CR: Kontrastwert als Maß für die Transparenz, ermittelt nach BS 5612

Beispiel	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
T _g / °C	477	464	483	475	476	490	492	478	467	485
T _N / °C	500	580	500	500	500	510	510	500	490	510
t _N / min	120	5	10	10	10	10	10	10	10	10
T _C / °C	650	700	700	600	650					
t _C / min	10	60	20	120	60					
Haupt- kristall- phase	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅		Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃					
andere Kristall- phasen	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃ , Li ₃ PO ₄								
T _{FC} / °C	950	880	920	905	920	875	900	875	900	920
t _{FC} / min	5	7	7	30	60	30	30	10	10	7
T _{press} / °C										
t _{press} / min										
Haupt- kristall- phase	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅
andere Kristall- phasen	Li ₃ PO ₄ CAS SiO ₂ AlPO ₄	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS LAS	Li ₂ SiO ₃ CAS	Li ₂ SiO ₃ Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₂ SiO ₃ Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS LAS	CAS	Li ₃ PO ₄ CAS
L*										
a*										
b*										
CR										
WAK _{100-400°C} / 10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	13,2	11,8	16,7	9,0	13,1				9,0	16,5
K _{TC} / MPa·m ^{0,5}	2,6				2,8					
σ _B / MPa	614	334	260		350					

CAS = Cs_{0,809}(AlSi₅O₁₂); LAS = Li₂O*Al₂O₃*7,5SiO₂
 L*, a*, b*: Farbkoordinaten der Proben, ermittelt nach DIN 5033 und DIN 6174
 CR: Kontrastwert als Maß für die Transparenz, ermittelt nach BS 5612

Beispiel	21	22	23	24	25	26	27	28
Zusammen- setzung	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%	Gew. -%
SiO ₂	69,1	69,0	69,0	68,7	67,6	70,6	68,8	67,5
Li ₂ O	14,3	13,3	12,6	12,0	12,4	13,6	13,2	11,8
Cs ₂ O	4,7	8,3	7,8	7,3	7,6	4,5	4,4	7,2
Al ₂ O ₃	1,7	3,7	3,8	4,0	3,7	5,6	5,4	3,9
P ₂ O ₅	3,1	2,9	2,7	2,5	2,6	2,9	2,8	2,5
Na ₂ O	-	0,7	1,0	1,4	1,0	0,7	0,7	1,3
K ₂ O	-	0,7	1,1	1,5	1,1	0,7	0,7	1,4
CaO	-	0,1	0,2	0,5	0,2	0,1	0,1	0,3
SrO	-	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4
ZnO	-	0,3	0,5	0,6	0,5	0,3	0,3	0,6
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	7,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
GeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CeO ₂	-	0,1	0,1	0,1	2,0	0,1	2,0	2,0
V ₂ O ₅	-	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb ₄ O ₇	-	-	-	-	-	-	0,4	-
Er ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,2	-
B ₂ O ₃	-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3
F	-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3

Beispiel	21	22	23	24	25	26	27	28
T _g / °C	495	456	453	450	456	458	450	456
T _N / °C	520	480	470	470	480	480	470	480
t _N / min	10	10	10	10	10	10	10	10
T _C / °C					750			
t _C / min					20			
Haupt- kristall- phase					Li ₂ SiO ₃			
andere Kristall- phasen								
T _{FC} / °C	870							860
t _{FC} / min	7							60
T _{press} / °C		950	920	900	920	930	900	890
t _{press} / min		25	25	25	25	25	25	25
Haupt- kristall- phase	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅
andere Kristall- phasen	Li ₃ PO ₄ CAS TiO ₂	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ CAS	Li ₃ PO ₄ wenig CAS	Li ₃ PO ₄ wenig CAS	Li ₃ PO ₄ CAS
L*					79,3		74,8	82,6
a*					4,5		7,4	1,5
b*					30,9		32,1	33,1
CR		77			79		78	65
WAK _{100-400°C} / 10 ⁻⁶ ·K ⁻¹		11,9	12,1	11,3	11,4	8,8	9,8	11,6
K _{TC} / MPa m ^{0,5}								
σ _B / MPa		319 (900°C//min)						

CAS = Cs_{0,809}(AlSi₅O₁₂)
 L*, a*, b*: Farbkoordinaten der Proben, ermittelt nach DIN 5033 und DIN 6174
 CR: Kontrastwert als Maß für die Transparenz, ermittelt nach BS 5612

Patentansprüche

1. Verwendung einer Lithiumsilikat-Glaskeramik oder eines Lithiumsilikatglases, die die folgenden Komponenten enthalten

5

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	54,0 bis 78,0
Li ₂ O	11,0 bis 19,0
Cs ₂ O	4,0 bis 13,0
Al ₂ O ₃	1,0 bis 9,0
P ₂ O ₅	0,5 bis 9,0,

10

zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen.

15

2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas mindestens eine und bevorzugt alle der folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen enthalten

20

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	55,1 bis 77,1
Li ₂ O	11,8 bis 17,8
Cs ₂ O	4,4 bis 11,7
Al ₂ O ₃	1,7 bis 8,0
P ₂ O ₅	1,3 bis 7,5
ZrO ₂	0 bis 4,5, insbesondere 0 bis 4,0
Übergangsmetalloxid	0 bis 7,5, insbesondere 0 bis 7,0,

30

wobei das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit Ordnungszahl 41 bis 79 und Mischungen dieser Oxide.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas bis zu 70,0 Gew.-%, insbesondere 60,0 bis 70,0 Gew.-% und bevorzugt 64,0 bis 70,0 Gew.-% SiO_2 enthalten.
- 5
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas 5,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 5,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 5,5 bis 7,7 Gew.-% und besonders bevorzugt 6,1 bis 7,4 Gew.-% Cs_2O enthalten.
- 10
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas 2,0 bis 6,0 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 5,0 und bevorzugt 3,0 bis 4,5 Gew.-% Al_2O_3 enthalten.
- 15
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas weniger als 4,0 Gew.-%, insbesondere weniger als 3,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 2,0 Gew.-% Na_2O und/oder K_2O enthalten.
- 20
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas weniger als 2,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% Rb_2O enthalten und am meisten bevorzugt im Wesentlichen frei von Rb_2O sind.
- 25
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas weniger als 3,8 Gew.-%, insbesondere weniger als 2,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5
- 30

Gew.-% BaO enthalten und am meisten bevorzugt im Wesentlichen frei von BaO sind.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der eine
5 Lithiumsilikat-Glaskeramik verwendet wird, die
Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase enthält und
vorzugsweise eine Biegefestigkeit im Bereich von etwa 180
bis 300 MPa und/oder eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC}
Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, insbesondere mindes-
10 tens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6$
 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ aufweist.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der eine
15 Lithiumsilikat-Glaskeramik verwendet wird, die
Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase enthält und vorzugs-
weise eine Biegefestigkeit im Bereich von etwa 400 bis
700 MPa und/oder eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert,
von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, insbesondere mindestens
20 etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6$
 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ aufweist.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei der eine
Lithiumsilikat-Glaskeramik verwendet wird, die mindestens
25 eine Cäsiumaluminosilikat-Kristallphase enthält, wobei das
Cäsiumaluminosilikat vorzugsweise die Formel $\text{Cs}_x\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$ hat,
wobei x 0,70 bis 0,90, insbesondere 0,75 bis 0,85, bevorzugt
0,80 bis 0,82 und besonders bevorzugt 0,808 bis 0,810 ist,
und am meisten bevorzugt die Formel $\text{Cs}_{0,809}\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$ hat.
- 30 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der eine
Lithiumsilikat-Glaskeramik verwendet wird, die mindestens
eine Lithiumaluminosilikat-Kristallphase enthält, wobei das
Lithiumaluminosilikat vorzugsweise die Formel $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7,5\text{SiO}_2$
hat.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der ein Lithiumsilikatglas verwendet wird, wobei das Lithiumsilikatglas vorzugsweise Keime enthält, die zur Ausbildung von Lithiummetasilikat- und/oder Lithiumdisilikatkristallen geeignet sind.
- 5
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei der das Substrat eine Oxidkeramik und insbesondere eine Zirkonoxidkeramik ist.
- 10
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei der das Substrat ein Metall oder eine Legierung und insbesondere eine Nichtedelmetall-Legierung ist.
- 15
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei der das Substrat eine Dentalrestauration und insbesondere eine Brücke, ein Inlay, ein Onlay, ein Veneer, ein Abutment, eine Teilkrone, ein Krone oder ein Schale ist.
- 20
17. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen und insbesondere eines Substrats, das wie in einem der Ansprüche 14 bis 16 definiert ist, bei dem eine Lithiumsilikat-Glaskeramik oder ein Lithiumsilikatglas auf das Substrat aufgebracht werden, die wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert sind.
- 25
18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas durch Aufsintern und bevorzugt durch Aufpressen auf das Substrat aufgebracht werden.
- 30
19. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas durch Fügen auf das Substrat aufgebracht werden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die Lithiumsilikat-Glaskeramik oder das Lithiumsilikatglas vor dem Fügen durch maschinelle Bearbeitung oder durch Heißpressen zu einer gewünschten Geometrie verformt werden.
- 5
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, bei dem eine Beschichtung erhalten wird, die eine Lithiumsilikat-Glaskeramik umfasst, welche Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase enthält, und vorzugsweise eine Biegefestigkeit im Bereich von etwa 180 bis 300 MPa und/oder eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ aufweist.
- 10
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, bei dem eine Beschichtung erhalten wird, die eine Lithiumsilikat-Glaskeramik umfasst, welche Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase enthält, und vorzugsweise eine Biegefestigkeit im Bereich von etwa 400 bis 700 MPa und/oder eine Bruchzähigkeit, gemessen als K_{IC} Wert, von mindestens etwa $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, insbesondere mindestens etwa $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ und vorzugsweise mindestens etwa $2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ aufweist.
- 15
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, bei dem die Lithiumsilikat-Glaskeramik mindestens eine Cäsiumaluminosilikat-Kristallphase enthält, wobei das Cäsiumaluminosilikat vorzugsweise die Formel $\text{Cs}_x\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$ hat, wobei x 0,70 bis 0,90, insbesondere 0,75 bis 0,85, bevorzugt 0,80 bis 0,82 und besonders bevorzugt 0,808 bis 0,810 ist, und am meisten bevorzugt die Formel $\text{Cs}_{0,809}\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$ hat, und bevorzugt ferner mindestens eine Lithiumaluminosilikat-Kristallphase enthält, wobei das Lithiumaluminosilikat vorzugsweise die Formel $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7,5\text{SiO}_2$ hat.
- 20
24. Verbundwerkstoff, der eine Lithiumsilikat-Glaskeramik oder ein Lithiumsilikatglas, die wie in einem der Ansprüche 1 bis 13
- 25
- 30
- 35

definiert sind, auf einem Substrat ausgewählt aus Oxidkeramiken, Metallen und Legierungen und insbesondere auf einem Substrat umfasst, das wie in einem der Ansprüche 14 bis 16 definiert ist.

- 5 25. Lithiumsilikat-Glaskeramik, die wie in einem der Ansprüche 11 oder 12 definiert ist und die mindestens eine Cäsiumaluminosilikat-Kristallphase enthält.
- 10 26. Lithiumsilikat-Glaskeramik, die wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert ist und die die folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen enthält

	<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
	SiO ₂	54,0 bis 78,0, insbesondere 55,1 bis 77,1
15	Li ₂ O	11,0 bis 19,0, insbesondere 11,8 bis 17,8
	Cs ₂ O	4,6 bis 13,0, insbesondere 4,7 bis 11,7
	Al ₂ O ₃	1,0 bis 9,0, insbesondere 1,7 bis 8,0
	P ₂ O ₅	0,5 bis 9,0, insbesondere 1,3 bis 7,5
	Rb ₂ O	0 bis 7,0, insbesondere 0 bis 5,0
20	BaO	0 bis 3,7, insbesondere 0 bis 3,0
	ZrO ₂	0 bis 4,5, insbesondere 0 bis 4,0
	Übergangs- metalloxid	0 bis 7,5, insbesondere 0 bis 7,0,

- 25 wobei das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxiden von Yttrium, Oxiden von Übergangsmetallen mit Ordnungszahl 41 bis 79 und Mischungen dieser Oxide.

- 30 27. Lithiumsilikatglas, das die Komponenten der Glaskeramik nach Anspruch 26 enthält.