

(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
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74730 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 8/02, 12/00, A61K 6/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01287

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2001 (03.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 16 057.3 3. April 2000 (03.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): GMS HOLDING ANSTALT [LI/LI]; Hinterbühlen
684, FL-9493 Mauren (LI).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖNKMEYER, Ul-
rich [DE/DE]; Oberdorfstrasse 26, 55283 Nierstein (DE).

(74) Anwalt: MAHLER, Peter; White & Case, Feddersen,
Jungfernstieg 51, 20354 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SILICATE GLASS FOR MODIFYING CERAMIC MATERIALS AND THE USE OF A SILICATE GLASS OF THIS
TYPE

(54) Bezeichnung: SILIKATGLAS ZUR MODIFIKATION KERAMISCHER WERKSTOFFE UND VERWENDUNG EINES
SOLCHEN SILIKATGLASES

(57) Abstract: The invention relates to a silicate glass for modifying ceramic materials, in particular materials based on natural
feldspar ceramic types. The invention is characterized in that said silicate glass is obtained by the fusion of highly pure, synthetic
oxides and is ground to a powder with a grain size of 5-50 µm, in particular 10-40 µm. The invention also relates to the use of
said silicate glass as an admixture for ceramic materials, in particular materials based on natural feldspar ceramic types and for the
retroactive treatment of a ceramic material.

(57) Zusammenfassung: Die Anmeldung beschreibt ein Silikatglas zur Modifikation keramischer Werkstoffe, insbesondere von auf
natürlichen Feldspatkeramikarten basierender Werkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikatglas durch Zusammenschmelzen
hochreiner synthetischer Oxide gewonnen ist und zu einem Pulver mit einer Korngröße von 5-50 µm, insbesondere 10-40 µm,
zermahlen ist. Auch beschreibt die Anmeldung die Verwendung dieses Silikatglases zur Beimischung für keramische Werkstoffe,
insbesondere für auf natürlichen Feldspatarten basierenden Werkstoffen, und zur nachträglichen Behandlung eines keramischen
Werkstückes.

WO 01/74730 A1



Silikatglas zur Modifikation keramischer Werkstoffe und Verwendung eines solchen Silikatglases

Die Erfindung betrifft ein Silikatglas zur Modifikation keramischer Werkstoffe, insbesondere von auf natürlichen Feldspatkeramikarten basierenden Werkstoffen, sowie die Verwendung eines solchen Silikatglases zur Beimischung zu keramischen Werkstoffen, insbesondere zu auf natürlichen Feldspatkeramikarten basierenden Werkstoffen.

Keramische Werkstoffe finden immer weitere Anwendungsgebiete. Aufgrund ihrer extremen Härte, aber auch aufgrund ihres Aussehens verdrängen sie teilweise metallische Werkstoffe oder dienen zur Beschichtung metallischer Träger. Ein klassisches Beispiel einer solchen Anwendung sind künstliche Zähne, wie sie unter anderem für Kronen oder Brücken im Dentalbereich Verwendung finden. Darüber hinaus gibt es jedoch eine Vielzahl weiterer Anwendungen, die ständig mehr werden.

Keramische Werkstoffe haben den Nachteil, daß ihre mechanische Festigkeit um den Faktor 100 unter den theoretisch errechneten Werten liegt. Ein Grund dafür sind die in der Griffithschen Bruchmechanik postulierten Mikrorisse. Sie sind mit bis zu 1000 Sprüngen pro cm² in Gläsern und Keramiken vorhanden und wegen ihrer Größe von ca. 3 bis 6 µm ohne optische Hilfsmittel nicht sichtbar.

Insbesondere nach der mechanischen Bearbeitung keramischer Werkstoffe, etwa durch Fräsen, treten vermehrt solche Risse auf. Aber auch bei der Beschichtung anderer Materialien mit Gläsern oder Keramiken tritt Rißbildung auf, da unterschiedliche Wärmeausdehnungen des Trägermaterials und der Keramik die Regel sind. Das Aufbrennen von keramischen Materialien, beispielsweise auf metallene Träger, ist deshalb problematisch. Da bereits Temperaturwechsel mit geringem Temperaturunterschied zu Rißbildung führen können, treten sogenannte Spätsprünge auch nach längerer Zeit auf, und es kommt zu einem Alterungsprozeß des Materials.

Bei herkömmlichen Verfahren wird deshalb versucht, Materialien mit möglichst eng zusammenliegenden Wärmeausdehnungskoeffizienten zu verwenden und durch Temperatur-Zeit-Zyklen beim Brennen die Differenzen auszugleichen.

Sind sichtbare Sprünge vorhanden oder ist die Stabilität des Werkstücks durch Mikrorisse zu stark reduziert, ist dieses unbrauchbar und als Ausschuß zu betrachten. Um brauchbare Ergebnisse zu erhalten, müssen viele verschiedene Parameter gleichzeitig beherrscht werden. Nur Personen mit viel Erfahrung erreichen einen

zufriedenstellenden Qualitätsstandard. Zudem ist ein beträchtlicher Arbeits- und Geräteaufwand erforderlich, der die Kalkulation der Hersteller erheblich belastet.

Ein weiteres Problem bei der Oberflächenbeschichtung eines metallischen Trägers mit einem keramischen Werkstoff, wie beispielsweise bei der Herstellung künstlicher
5 Zähne, wie sie für Kronen oder Brücken verwendet werden, liegt in der Verbindung zwischen dem metallischen Grundgerüst und dem kosmetischen Verblendwerkstoff. Herkömmliche Verfahren ermöglichen nur eine inselweise Verbindung zwischen Keramik- und Metallflächen. In die Zwischenräume können daher Flüssigkeiten eindringen, wodurch die Verbindung geschwächt wird und Verfärbungen der Keramik
10 eintreten können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Silikatglas zur Modifikation keramischer Werkstoffe anzugeben, mit dem die Materialeigenschaften bekannter Keramikmaterialien, insbesondere von natürlichen Feldspatkeramikarten, verbessert werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Silikatglas zur Modifikation keramischer
15 Werkstoffe gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es durch Zusammenschmelzen hochreiner synthetischer Oxide gewonnen und zu einem Pulver mit einer Korngröße von 5 - 50 µm, insbesondere 10 - 40 µm, zermahlen ist.

Herkömmliche keramische Werkstoffe werden immer aus natürlichem Feldspat gewonnen. Die natürlichen Ausgangsstoffe werden hochgradig gereinigt. Trotzdem
20 verbleiben immer Verunreinigungen. Dadurch entstehen kristalline Bereiche, die durch mechanische Spannungen bei Temperaturänderungen oder mechanischer Bearbeitung zu Mikrorissen führen.

Das erfindungsgemäße Silikatglas verfügt über keinerlei kristalline Bereiche, da es aus hochreinen, synthetisch hergestellten Oxiden gewonnen wird. Verunreinigungen sind
25 deshalb auszuschließen.

Darüber hinaus wird das erfindungsgemäße Silikatglas, das zunächst in Form eines amorphen Glasbrockens vorliegt, zu einem Pulver mit einer Korngröße von 10 - 50 µm zermahlen. Mit diesem Pulver kann dann ein keramischer Werkstoff, insbesondere ein
30 auf natürlichen Feldspatkeramikarten basierender keramischer Werkstoff, erfolgreich modifiziert werden. Durch die gleichmäßige Korngröße zwischen 5 und 50 µm kann eine gleichmäßige Verteilung des erfindungsgemäßen Silikatglases bei der Modifikation keramischer Werkstoffe erreicht werden. Besonders günstig hat sich dabei eine Korngröße zwischen 10 und 40 µm erwiesen. In den herkömmlichen keramischen Werkstoffen vorhandene zusammenhängende kristalline Bereiche

werden erfolgreich verkleinert und isoliert, so daß die Rißbildung erheblich eingeschränkt wird.

Die zu wählende Korngröße hängt auch vom zu modifizierenden Werkstoff ab. Je nach keramischem Werkstoff eignet sich besonders gut eine gleichmäßige Korngröße des erfindungsgemäßen Silikatglases zwischen 20 und 30 µm oder 25 - 35 µm besonders gut zur Herbeiführung dieses Effekts. Vorzugsweise werden für das erfindungsgemäße Silikatglas die nachfolgend aufgelisteten synthetischen Oxide mit den weiterhin angegebenen Anteilen, bezogen auf die Gewichtsbasis, verwendet:

SiO ₂	30 bis 80 %
Al ₂ O ₃	5 bis 20 %
R ₂ O	5 bis 35 %
R'O	0,5 bis 8 %

10

Dabei steht R für ein oder mehrere Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium oder Kalium, und R' für ein oder mehrere Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium oder Magnesium.

In einer bevorzugten Zusammensetzung enthält das erfindungsgemäße Silikatglas bezogen auf Gewichtsbasis weiterhin einen oder mehrere der folgenden Bestandteile:

B ₂ O ₃	bis 18 %
ZrO ₂	bis 15 %
SnO ₂	bis 5 %
TiO ₂	bis 10 %

15

Vorzugsweise beträgt der Anteil wenigstens eines dieser Bestandteile 0,5 Gew.-% oder mehr.

Dem erfindungsgemäßen Silikatglas können feingemahlene Farbpigmente beigemischt sein, um die optische Erscheinung der Oberfläche zu verbessern und die Farbstabilität bei Brennvorgängen zu erhöhen. Dabei werden die Farbpigmente vorzugsweise auf eine Korngröße von unter 20 µm Durchmesser zermahlen.

Das erfindungsgemäße Silikatglas weist einen niedrigen Schmelzpunkt auf. Dies ist insbesondere für die Beschichtung eines Trägers mit einem keramischem Werkstoff

wünschenswert, damit die Struktur des Trägermaterials nicht durch übermäßige Wärmeeinflüsse geschädigt wird.

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Silikatglas eine hohe Benetzungsfähigkeit auf, die bei der Beschichtung beispielsweise eines metallischen Trägermaterials
5 erforderlich ist. So wird die inselweise Verbindung der Keramikbeschichtung mit dem Trägermaterial verbessert. Eine vollflächige Verbindung wird erleichtert. Die Beschichtung ist haltbarer und auch nach längerer Zeit noch optisch ansprechend.

Weiterhin ist eine hohe Säurefestigkeit des erfindungsgemäßen Silikatglases gegeben.

Je nach Zusammensetzung des Silikatglases kann ein vorgegebener
10 Wärmeausdehnungskoeffizient erreicht werden. Es ist also möglich, durch entsprechende Auswahl der Zusammensetzung des Silikatglases und Modifikation eines herkömmlichen keramischen Werkstoffes mit dem erfindungsgemäßen Silikatglas den Wärmeausdehnungskoeffizienten genauer als bisher zu steuern, so daß die Rißbildung auch auf diesem Wege verhindert werden kann.

15 Das erfindungsgemäße Silikatglas sorgt bei der Modifikation keramischer Werkstoffe auch dafür, daß bereits entstandene oder später noch entstehende Risse durch Diffusion wieder verschlossen werden. Durch die vollständig amorphe Struktur des erfindungsgemäßen Silikatglases werden Diffusionstiefen von ungefähr 50 µm erreicht. Die nachträgliche Modifikation bereits gebrannter keramischer Werkstoffe ist deshalb
20 ebenfalls möglich.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Angabe einer vorteilhaften Verwendung eines im vorstehenden beschriebenen Silikatglases.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Verwendung eines Silikatglases zur
Beimischung für keramische Werkstoffe mit einem Anteil von 2 bis 25 Gew.-%.

25 Das erfindungsgemäße Silikatglas kann vorzugsweise zur Modifikation von auf natürlichen Feldspatarten basierenden Werkstoffen verwendet werden. Die Beimischung kann je nach Zielrichtung der Modifikation zwischen 2 und 12 Gew.-% oder zwischen 12 und 25 Gew.-% betragen.

Bei einer Beimischung im Bereich zwischen 2 und 12 Gew.-% wird eine Stabilisierung
30 des Wärmeausdehnungskoeffizienten erreicht. Bei den herkömmlichen keramischen Werkstoffen ist der Wärmeausdehnungskoeffizient über die in der Praxis benötigten Temperaturbereiche nicht konstant, sondern hängt von der Temperatur ab. Dies führt dazu, daß selbst bei einem sorgfältig auf das metallische Trägermaterial abgestimmten

Keramikmaterial beim Aufbrennen des keramischen Werkstoffes innerhalb des durchschrittenen Temperaturbereichs eine Abweichung zwischen Wärmeausdehnungskoeffizient des Keramikmaterials und Wärmeausdehnungskoeffizient des Trägermaterials vorliegt. Dadurch entstehen Mikrocracks im Keramikmaterial.

- 5 Durch die Beimischung des erfindungsgemäßen Silikatglases in einem Anteil von 2 bis 12% Gew.-% wird der Wärmeausdehnungskoeffizient über weite Temperaturbereiche stabilisiert, so daß Mikrocracks bereits bei und nach dem Brennvorgang verhindert werden. Dennoch entstehende Mikrocracks werden durch die Diffusionseigenschaften des Modifikationswerkstoffes nachträglich verschlossen.
- 10 Darüber hinaus wird durch die Modifikation eines keramischen Werkstoffes mit dem erfindungsgemäßen Silikatglas im Bereich zwischen 2 und 12 Gew.-% die Farbe des keramischen Werkstoffes verbessert und stabilisiert. Der Brennprozeß führt zu keinerlei Veränderung von Chroma (Farbsättigung), Value (Helligkeitswert) und Hue (Grauwert) des Keramikmaterials.
- 15 Dies ist insbesondere bei der Herstellung von künstlichen Zähnen von Vorteil, da es wesentlich auf die nach dem Brennvorgang erreichten Farbwerte ankommt.

- Auch die Formstabilität eines keramischen Werkstoffes kann durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Silikatglases zur Modifikation mit einem Anteil von 2 bis 12% Gew.-% wesentlich verbessert werden. Beispielsweise bei der Herstellung von
- 20 künstlichen Zähnen wird auf einem Metallgrundkörper Keramikmaterial in mehreren Schichten aufgebracht. Dabei wird zunächst eine Schicht aus stark opakem Material aufgebaut und gebrannt. Auf diese das Metall deckende Schicht wird dann eine weitere Schicht aus durchscheinendem Material aufgetragen. Vor dem abschließenden Brennen kann noch eine weitere Schicht aus stärker durchscheinendem Material als
- 25 Schneidefläche aufgetragen werden, wodurch das natürliche Aussehen der künstlichen Zähne weiter verstärkt wird.

- Das Brennen erfolgt jeweils bei Temperaturen zwischen 650° und 1100° C. Mit herkömmlichen Materialien tritt jedoch immer eine mehr oder weniger starke Kantenrundung auf, so daß eine umfangreiche Nachbearbeitung erforderlich ist. Die
- 30 mechanische Bearbeitung führt jedoch, wie bereits oben dargelegt, zu weiteren Rissen im Keramikmaterial. Die Vermeidung von Kantenrundungen bei mehreren aufeinanderfolgenden Brennprozessen trägt also wesentlich dazu bei, die Materialqualität zu steigern.

- In herkömmlichen Keramikmaterialien bilden sich immer Leucitkristalle. Durch die
- 35 Beimischung des erfindungsgemäßen Silikatglases, das vollständig amorph ist,

werden die Leucitkristalle auf relativ kleine Größen reduziert und unterliegen einer gleichmäßigen Größenverteilung. Die Keramik wird unter Druckspannung gehalten. Das modifizierte Material weist eine geringere Empfindlichkeit auf Veränderungen der Abkühldauer auf. Der Brennprozeß muß also weniger stark überwacht werden. Auch
5 bei Abweichungen oder Fehlberechnungen der Abkühlzeit oder fehlerhafter Bedienung von Brennöfen usw. entsteht weniger Ausschuß.

Durch die erhöhte Benetzungsfähigkeit wird eine bessere Haftverbindung zum Metallträger erreicht.

Durch die erhebliche Reduzierung von Mikrocracks wird die Bruchfestigkeit des
10 modifizierten keramischen Werkstoffes erheblich verbessert.

Bei einer Beimischung des erfindungsgemäßen Silikatglases zu einem keramischen Werkstoff in einem Anteil von 12 bis 25 Gew.-% werden die oben erläuterten Eigenschaften bei einer Beimischung von unter 12 Gew.-% nicht wesentlich geändert. Insbesondere bleibt die Säurebeständigkeit erhalten. Zusätzlich wird jedoch die
15 Brenntemperatur um bis zu 200° C gesenkt. Dies wirkt sich besonders vorteilhaft bei dem Aufbrennen eines modifizierten keramischen Werkstoffes auf einen metallischen Träger aus.

Eine weitere Verwendung des erfindungsgemäßen Silikatglases besteht in der nachträglichen Behandlung eines keramischen Werkstückes dadurch, daß das
20 erfindungsgemäße Silikatglas auf das zu behandelnde Werkstück aufgetragen und bei einer Temperatur von unter 880° C gebrannt wird.

Ein bereits fertiges keramisches Werkstück, das in die gewünschte Form gebracht wurde, oder ein mit einem keramischen Werkstoff beschichteter Träger aus einem anderen Material, kann nachträglich mit dem erfindungsgemäßen Silikatglas modifiziert
25 werden. Dafür wird das Silikatglas in geeigneter Weise auf das zu behandelnde Werkstück aufgetragen, wie beispielsweise dadurch, daß es auf übliche Weise in eine pastöse Form gebracht und auf das zu behandelnde Werkstück aufgespritzt oder aufgespritzt wird. Danach wird das Werkstück bei einer Temperatur von unter 880° C
30 gebrannt. Die Brenntemperatur kann niedrig ausfallen, da das erfindungsgemäße Silikatglas einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Die Oberflächenhaftung wird durch die hohe Benetzungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Silikatglases erleichtert. Das Silikatglas verschließt beim Brennvorgang Mikrosprünge und thermische Spannungsprünge sowie durch mechanische Bearbeitung hervorgerufene Sprünge, auch Makrosprünge, und Schrumpfungsrisse. Durch die vollständig amorphe Struktur diffundiert

das aufgebrannte Silikatglas auch nach dem Abkühlen in noch bestehende oder später entstehende Mikrosprünge ein und schließt diese.

Bei Verwendung eines Silikatglases, dem Farbpigmente beigemischt sind, erfolgt durch die Diffusion darüber hinaus ein Transport von Farbpigmenten in den zu modifizierenden Werkstoff hinein. Eine nachträgliche Veränderung der Farbgebung eines Werkstoffs wird so möglich. Außerdem wird die Farbtiefe verbessert.

Durch das Verschließen der Makro- und Mikrosprünge wird die Bruchfestigkeit eines Materials erheblich verbessert. Die Ätzfähigkeit des Materials wird dadurch jedoch nicht beeinträchtigt.

10 Im folgenden werden verschiedene Anwendungen des erfindungsgemäßen Silikatglases anhand einiger Beispiele näher erläutert:

Anwendungsbeispiel 1:

Durch Beimischung des erfindungsgemäßen Si-Glases nach Rezeptur 1 in eine bekannte, dentale Metallkeramik im Gewichtsverhältnis 1 : 0,2 wird deren Gefüge entscheidend verbessert. Durch die Bildung kleinerer und homogener verteilter Kristalle, sowie durch das Schließen von Rissen und Poren im Mikrogefüge wird die Biegefestigkeit nach ISO 9693 um den Faktor 1,8 bis 3,8 (je nach Ausgangsgefüge) verbessert.

Außerdem wird bei der modifizierten Beispielkeramik die Toleranzbreite für die Abweichung der Entwicklung der Ausdehnungskoeffizienten um < 17 % und 21 % > vergrößert und die Brenntemperatur um 110°C abgesenkt.

Die Verbesserung des Gefüges und das Verschließen von Rissen ist in den beigefügten **Figuren 1 und 2** dargestellt.

Anwendungsbeispiel 2:

25 Durch Auftragen und Brennen des erfindungsgemäßen Glases nach Rezeptur 2, dem erfindungsgemäß Farbpigmente beigemischt werden, werden die durch herkömmliche Keramikmal Farben Microcracks vermieden. Gleichzeitig werden eventuell vorhandene Risse und Poren im Gefüge geschlossen. Außerdem werden die Farbpigmente bis zu 300 µm tief in die Keramikmasse transportiert. Darüber hinaus wird die Biegefestigkeit nach ISO 9693 der Beispielkeramik um den Faktor 1,9 erhöht. Gleichzeitig wird die Keramikmal Farbschicht an der Oberfläche von durchschnittlich 45 µm auf weniger als 5 µm verkleinert. Die Vermeidung und das Verschließen von Microcracks, Rissen und Poren ist in **Fig. 3** dargestellt. **Fig. 4** zeigt die Keramik-Mal Farbschicht auf der Oberfläche.

Anwendungsbeispiel 3:

Durch Auftragen und Brennen des erfindungsgemäßen Glases nach Rezeptur 3 werden sowohl die Risse und Poren im Mikrogefüge der Beispielkeramik, als auch die verarbeitungsbedingten Defekte an der Oberfläche geheilt. Dies ist in den **Figuren 5 bis 7** dargestellt. Die Biegefestigkeit der Beispielkeramik nach ISO 9693 wird um den Faktor 2,1 erhöht.

Anwendungsbeispiel 4:

Durch erfindungsgemäße Modifikation einer beispielhaften Aufbrennkeramik (Email) mit einem erfindungsgemäßen Glas nach Rezeptur 4 wird deren Toleranzbreite für die Abweichung in der Entwicklung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur so vergrößert, daß sie auf eine Metallegierung, z. B. Remanium CSE, mit einem um $3,2 \times 10^{-6}$ niedrigeren WAK gebrannt werden kann, ohne daß Zugspannungsrisse entstehen. Dies zeigen die **Figuren 8 und 9**. Gleichzeitig wird die Brenntemperatur um 90°C abgesenkt.

Anwendungsbeispiel 5:

Durch Beimischung des erfindungsgemäßen Si-Glases nach Rezeptur 5 in eine neuartige Dentalkeramik mit hohem Kristallanteil im Gewichtsverhältnis 1:0,05 wird deren Gefüge entscheidend verbessert. Die Kristalle bilden sich kleiner, dichter und gleichmäßiger aus. Wenn durch zusätzliches Auftragen und Brennen des erfindungsgemäßen Si-Glases nach Rezeptur 2 im Anschluß an die Bearbeitung die durch die Bearbeitung entstandenen Cracks verschlossen werden, erhöht sich die Biegefestigkeit nach ISO 9693 bei dieser Beispielkeramik auf ca. 400 MPa (**Figuren 10 und 11**).

Rezepturen

	Rezept 1	Rezept 2	Rezept 3	Rezept 4	Rezept 5
SiO ₂	66,7	70	63	66	35
Al ₂ O ₃	3	8	10	12	12
K ₂ O	7,7	1,7	15	13	20
Na ₂ O	0,8	7	6	3	10
Li ₂ O	2,6	0	0	2	5
CaO	0	3,6	3	0	5
MgO	0,6	1,7	2,5	0	3
B ₂ O ₃	18,0	6,5	0,5	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	8
TiO ₂	0	0	0	3,5	2
SnO ₂	0,6	1,5	0	0	0

Patentansprüche

1. Silikatglas zur Modifikation keramischer Werkstoffe, insbesondere von auf natürlichen Feldspatkeramikarten basierender Werkstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Silikatglas durch Zusammenschmelzen hochreiner synthetischer Oxide gewonnen ist und zu einem Pulver mit einer Korngröße von 5 - 50 μm , insbesondere 10 - 40 μm , zermahlen ist.
2. Silikatglas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zu einem Pulver mit einer Korngröße zwischen 20 und 30 μm oder einer Korngröße zwischen 25 und 35 μm zermahlen ist.
3. Silikatglas nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bezogen auf Gewichtsbasis folgende Bestandteile enthält:

SiO_2	30 bis 80 %
Al_2O_3	5 bis 20 %
R_2O	5 bis 35 %
$\text{R}'\text{O}$	0,5 bis 8 %

wobei R ein oder mehrere Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium oder Kalium, und R' ein oder mehrere Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium oder Magnesium, sind.

4. Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bezogen auf Gewichtsbasis einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:

B_2O_3	bis 18 %
ZrO_2	bis 15 %
SnO_2	bis 5 %
TiO_2	bis 10 %

5. Silikatglas nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es wenigstens einen der Bestandteile B_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 oder TiO_2 in einem Anteil bezogen auf Gewichtsbasis von 0,5% enthält.

6. Silikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Silikatglas Farbpigmente beigemischt sind.
7. Silikatglas nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Farbpigmente feingemahlen sind, vorzugsweise mit einer Korngröße unter 20 µm.
- 5 8. Verwendung eines Silikatglases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beimischung für keramische Werkstoffe, insbesondere für auf natürlichen Feldspatarten basierenden Werkstoffen, in einem Anteil von 2 bis 25 Gew.-%.
9. Verwendung eines Silikatglases nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur nachträglichen Behandlung eines keramischen Werkstückes, **dadurch**
10 **gekennzeichnet**, daß das Silikatglas auf das zu behandelnde Werkstück aufgetragen und bei einer Temperatur von unter 880° C, insbesondere im Bereich zwischen 680°C und 850°C, gebrannt wird.

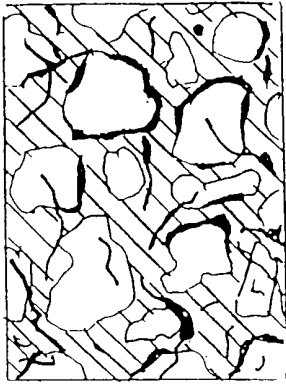


Fig. 1

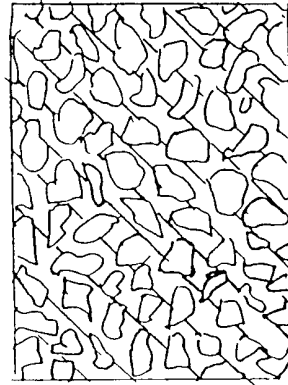


Fig. 2

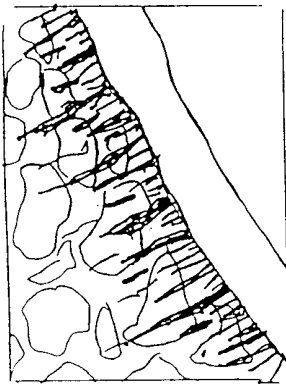


Fig. 3

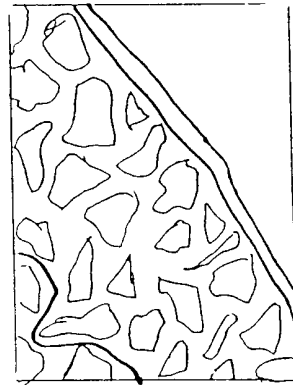


Fig. 4

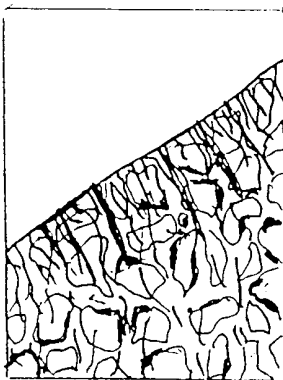


Fig. 5

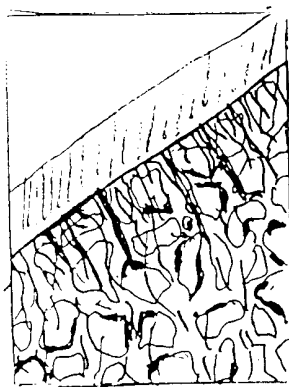


Fig. 6

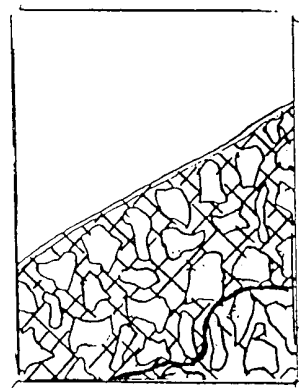


Fig. 7

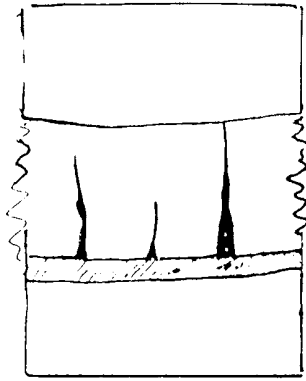


Fig. 8

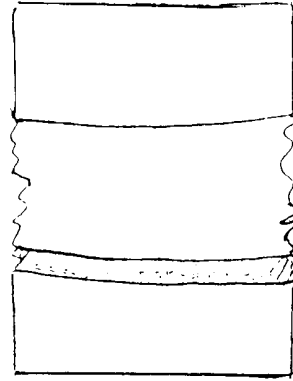


Fig. 9



Fig. 10

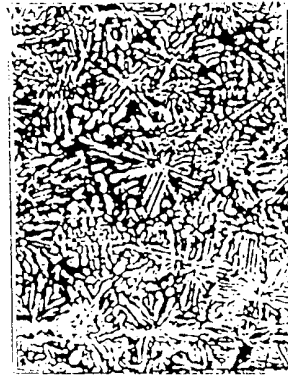


Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No PCT/DE 01/01287
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C8/02 C03C12/00 A61K6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03C A61K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 45377 A (OPTIMAL DENTAL GMBH) 4 December 1997 (1997-12-04) page 3, line 18 -page 5, line 6 page 6, line 11 - line 14; example 1 ---	1-9
X	DE 195 02 144 A (BERINGER LEITZBACH MONIKA) 1 August 1996 (1996-08-01) the whole document ---	1-9
X	DE 39 02 771 A (MEDIZIN LABORTECHNIK VEB K) 10 May 1990 (1990-05-10) the whole document ---	1-3,6-9
A	US 6 022 819 A (KAISER LISA M ET AL) 8 February 2000 (2000-02-08) column 5, line 34 - line 60; claims -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 17 July 2001	Date of mailing of the international search report 10/08/2001
--	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Bommel, L
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/DE 01/01287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745377 A	04-12-1997	EP 0847375 A	17-06-1998
DE 19502144 A	01-08-1996	NONE	
DE 3902771 A	10-05-1990	DD 276625 A CH 679369 A	07-03-1990 14-02-1992
US 6022819 A	08-02-2000	US 6206958 B	27-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01287

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C03C8/02 C03C12/00 A61K6/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C03C A61K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 45377 A (OPTIMAL DENTAL GMBH) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Seite 3, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 6 Seite 6, Zeile 11 - Zeile 14; Beispiel 1 ---	1-9
X	DE 195 02 144 A (BERINGER LEITZBACH MONIKA) 1. August 1996 (1996-08-01) das ganze Dokument ---	1-9
X	DE 39 02 771 A (MEDIZIN LABORTECHNIK VEB K) 10. Mai 1990 (1990-05-10) das ganze Dokument ---	1-3,6-9
A	US 6 022 819 A (KAISER LISA M ET AL) 8. Februar 2000 (2000-02-08) Spalte 5, Zeile 34 - Zeile 60; Ansprüche -----	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745377	A	04-12-1997	EP 0847375 A	17-06-1998
DE 19502144	A	01-08-1996	KEINE	
DE 3902771	A	10-05-1990	DD 276625 A	07-03-1990
			CH 679369 A	14-02-1992
US 6022819	A	08-02-2000	US 6206958 B	27-03-2001