

(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
21. August 2014 (21.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/124879 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C03C 3/097 (2006.01) *A61C 13/00* (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01) *A61L 27/10* (2006.01)
C03C 10/04 (2006.01) *A61K 6/027* (2006.01)

Chur (CH). **HÖLAND, Wolfram**; Im Aescherle 26, FL-9494 Schaan (LI). **RITZBERGER, Christian**; Spitalstrasse 60, CH-9472 Grabs (CH). **RHEINBERGER, Volker**; Mareestraße 34, FL-9490 Vaduz (LI).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/052470

(74) **Anwalt: UEXKÜLL & STOLBERG**; Beselerstr. 4, 22607 Hamburg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Februar 2014 (07.02.2014)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

13154979.2 12. Februar 2013 (12.02.2013) EP

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

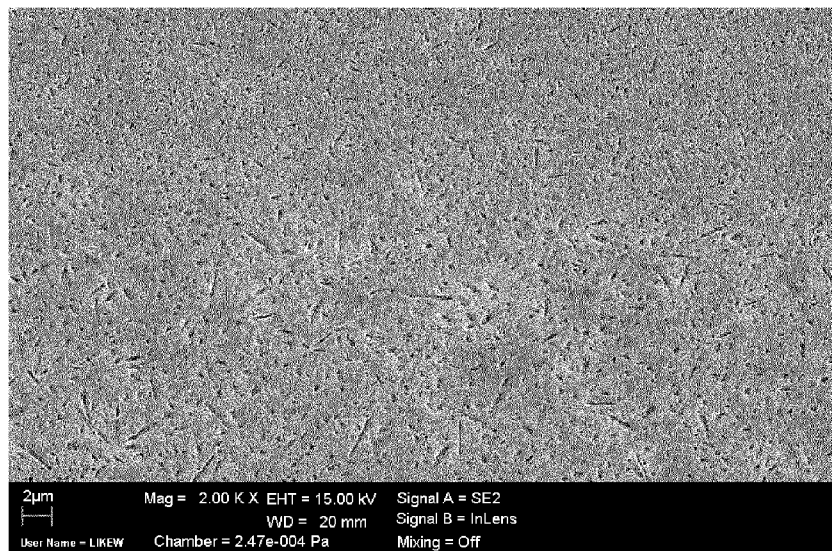
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, 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.

(72) **Erfinder: BÜRKE, Harald**; Bardella 5a, A-6820 Frastanz (AT). **TAUCH, Diana**; Thalistraße 2, CH-9469 Haag (CH). **SCHWEIGER, Marcel**; Güterstraße 16, CH-7000

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BLANK FOR DENTAL PURPOSES

(54) Bezeichnung : ROHLING FÜR DENTALE ZWECKE



5

Figur 1

(57) **Abstract:** The invention relates to blanks for dental purposes, which comprise at least two layers of lithium silicate glasses and lithium silicate glass ceramics, said layers being connected to each other, wherein the layers differ in color and the layers are monolithic.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/124879 A1



(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:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Rohling für dentale Zwecke

Die Erfindung betrifft einen Rohling für dentale Zwecke, mit dem
5 die optischen Eigenschaften von natürlichem Zahnmaterial sehr
gut nachgeahmt werden können und der sich aufgrund seiner Eigen-
schaften insbesondere für die einfache Herstellung von ästhe-
tisch anspruchsvollen Dentalrestorationen mit sehr guten mecha-
nischen Eigenschaften eignet.

10

Es stellt eine große Herausforderung dar, Rohlinge zu schaffen,
die den vielfältigen Anforderung für einen Einsatz im Bereich
der Dentaltechnik gerecht werden. Derartige Rohlinge sollen
nicht nur einfach herstellbar sein, sondern sie sollen auch ein-
15 fach formbar sein und trotzdem hochfeste Restorationen ergeben.
Schließlich sollen bereits die Rohlinge eine Optik aufweisen,
die der des natürlichen Zahnmaterials nahe kommt, damit eine

- 2 -

aufwendige nachträglich Verblendung der Restauration entfallen kann.

5 Rohlinge für den Einsatz in der Dentaltechnik sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Die DE 197 14 178 A1 beschreibt mehrfarbige Formkörper aus Keramik oder Kunststoff, aus denen durch maschinelle Weiterverarbeitung Zahnrestaurationen hergestellt werden können. Als
10 keramischer Werkstoff wird insbesondere eine Leucit-haltige Glaskeramik verwendet. Zur Herstellung der Formkörper werden unterschiedliche gefärbte Pulver oder Granulate der Ausgangsmaterialien in eine Pressmatrize eingefüllt und verpresst. Der Formkörper wird zur Verfestigung noch gesintert und in der
15 verfestigten Form mittels CAD/CAM-Verfahren oder Kopierfräsen zur Zahnrestauration weiterverarbeitet.

Aus der DE 103 36 913 A1 sind einfarbige Rohlinge auf Basis von Lithiummetasilikat-Glaskeramiken bekannt, die aufgrund ihrer relativen geringen Festigkeit in einfacher Weise maschinell bearbeitet und durch Wärmebehandlung in hochfeste Dentalrestaurationen auf Basis von Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt werden können.
20

25 Die EP 1 859 757 A2 offenbart mehrfarbige Rohlinge auf Basis von ZrO_2 , die durch Verpressen von unterschiedlich gefärbten Pulver- oder Granulatschichten und Vorsinterung erhalten werden. Der resultierende Rohling wird durch Fräsen und Schleifen zu einem dentalen Formteil geformt. Der Fräsprozess muss derart durchgeführt werden, dass das dentale Formteil ein Übermaß
30 aufweist, um die Schwindung des Formteils beim anschließenden Dichtsintern zu berücksichtigen.

- 3 -

Die EP 2 065 012 A1 beschreibt die Herstellung von Dentalrestaurationen mit natürlich wirkenden Farb- und Opazitätsgradienten aus keramischen Formkörpern, die unterschiedlich gefärbte Volumenbereiche haben. Die Formkörper werden unter Verwendung eines speziell gestalteten Kanalsystems unter Druck- und Wärmeeinwirkung in einen Formhohlraum gepresst, um die Dentalrestauration zu bilden. Das spezielle Kanalsystem sorgt dabei für die gewünschte Verteilung der unterschiedlich gefärbten Volumenbereiche in der Restauration. Eine maschinelle Verarbeitung der Formkörper zur Restauration wird nicht beschrieben.

Die EP 1 900 341 A1 offenbart Formkörper aus mehreren unterschiedlich gefärbten Schichten mit spezieller Schichtenabfolge, damit der Farbübergang zwischen den Schichten nicht wahrnehmbar ist. Die Formkörper werden durch Trockenpressen von aufeinander geschichteten unterschiedlich gefärbten Glaskeramik-Pulvern, Entbinderung und Sinterung hergestellt. Aus diesen Formkörpern können mittels CAD/CAM-Verfahren dentale Restaurationen hergestellt werden.

Bei den bekannten mehrfarbigen Rohlingen aus Pulver- oder Granulatschichten ist jedoch nach der Formgebung zur Dentalrestauration noch ein Sinterschritt erforderlich ist, um die für eine Dentalrestauration zwingend erforderliche hohe Festigkeit zu erzielen. Diese Sinterung ist allerdings mit einer deutlichen Schrumpfung verbunden, die durch Einsatz von vergrößerten Formen aufwendig berücksichtigt werden muss. Auch können die bekannten Rohlinge nicht in jedem Fall durch maschinelle Bearbeitung zu den gewünschten Dentalrestaurationen verarbeitet

- 4 -

tet werden oder sie weisen für eine solche Bearbeitung eine zu hohe Festigkeit auf, was zu einem übermäßigen Verschleiß der eingesetzten Schleif- und Fräswerkzeuge führt.

5 Erfindungsgemäß sollen diese Probleme vermieden werden. Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, einen Rohling zur Verfügung zu stellen, mit dem die optische Erscheinung von natürlichem Zahnmaterial sehr gut nachgeahmt werden kann, dem maschinell in einfacher Weise die Form der gewünschten Dentalrestauration gegeben werden kann und der nach der
10 Formgebung ohne wesentliche Schrumpfung zu einer präzisen und hochfesten Dentalrestauration umgewandelt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch den Rohling nach den Ansprüchen 1 bis
15 8 gelöst. Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls das Verfahren zur Herstellung des Rohlings nach den Ansprüchen 9 bis 22, das Verfahren zur Herstellung von Dentalrestaurationen nach den Ansprüchen 23 bis 25 sowie die Verwendung des Rohlings nach Anspruch 26.

20

Der erfindungsgemäße Rohling für dentale Zwecke zeichnet sich dadurch aus, dass er mindestens 2 miteinander verbundene Schichten von

25 Lithiumsilikat-Glas,
Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder
Lithiummetasilikat-Glaskeramik

aufweist, wobei die Schichten sich in der Farbe unterscheiden
30 und die Schichten monolithisch sind.

Mit Unterschieden in der Farbe sind auch Unterschiede in der Transluzenz, Opaleszenz oder Fluoreszenz gemeint. Die Farbe kann

- 5 -

insbesondere durch ihren Lab-Wert oder durch einen in der Dentalindustrie üblichen Farbschlüssel charakterisiert werden.

Es ist bevorzugt, dass die Schichten aus Lithiumsilikat-Glas,
5 Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik bestehen.

Der Begriff „monolithisch“ bezeichnet Schichten, die kontinuierlich sind und sich damit von diskontinuierlichen Schichten, wie
10 Schichten von Teilchen, z.B. Pulver- oder Granulatschichten, unterscheiden. Die erfindungsgemäß verwendeten monolithischen Schichten können auch als Massivschichten der Gläser und Glaskeramiken bezeichnet werden.

15 Das Vorliegen von monolithischen Schichten in dem erfindungsgemäßen Rohling ist dafür mit verantwortlich, dass seine Umwandlung zur gewünschten hochfesten Dentalrestauration durch Wärmebehandlung ohne wesentliche Schrumpfung möglich ist. Die demgegenüber bei herkömmlichen Rohlingen vorliegenden diskontinuierlichen Schichten, wie gepresste Schichten aus Pulvern oder Granulaten, müssen noch dichtgesintert werden, um die endgültige Dentalrestauration zu ergeben. Dieses Dichtsintern führt jedoch
20 zu einer erheblichen Schrumpfung. Zur Erzeugung von passgenauen Dentalrestorationen muss daher zunächst eine vergrößerte Form der Restauration erzeugt werden und diese vergrößerte Form wird dann dichtgesintert. Eine solche Verfahrensweise ist jedoch aufwendig und fehleranfällig. Sie erfordert auch zunächst die genaue Bestimmung des jeweils zu wählenden Vergrößerungsfaktors, der unter anderem von den genauen Sinterbedingungen und der Art
25 des eingesetzten Rohlings abhängt.
30

Der erfindungsgemäße Rohling weist mindestens 2 monolithische Schichten auf, die sich durch ihre Farbe unterscheiden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Rohling 2 bis 10, insbesondere
35 2 bis 8 derartige Schichten. Mit diesen unterschiedli-

- 6 -

chen Schichten ist es sehr gut möglich, die verschiedenen Bereiche eines zu ersetzenden natürlichen Zahnmaterials in ihren optischen Eigenschaften zu imitieren. Es gelingt daher mit dem erfindungsgemäßen Rohling, die stetig steigende Forderung nach
5 Ausgangsmaterialien für Zahnersatz zu befriedigen, der auch sehr hohen optischen Anforderungen gerecht wird.

Die Schichten haben vorzugsweise eine Dicke von 0,5 bis 10,0 und insbesondere von 1,0 bis 8,0 mm.

10

Der Rohling weist monolithische Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik auf.

15 Das Lithiumsilikat-Glas wird üblicherweise durch Erschmelzen geeigneter Ausgangsstoffe hergestellt. Dieses Glas kann durch Wärmebehandlung in das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen umgewandelt werden. Bei den Keimen handelt es sich um solche für die Kristallisation von Lithiummetasilikat und/oder Lithiumdisilikat.

20 Das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen kann durch Wärmebehandlung in die Lithiummetasilikat-Glaskeramik überführt werden.

Es ist schließlich möglich, die Lithiummetasilikat-Glaskeramik durch weitere Wärmebehandlung in hochfeste Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln. Daher sind das Lithiumsilikat-Glas, das
25 Lithiumsilikat-Glas mit Keimen und die Lithiummetasilikat-Glaskeramik Vorläufer der Lithiumdisilikat-Glaskeramik.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße
30 Rohling monolithische Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder monolithische Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik auf. Einem derartigen Rohling kann aufgrund seiner relativ geringen Festigkeit besonders einfach durch maschinelle Bearbeitung die Form der gewünschten Dentalrestauration verliehen werden.
35

- 7 -

Weiter ist ein Rohling bevorzugt, bei dem die Lithiummetasilikat-Glaskeramik als Hauptkristallphase Lithiummetasilikat enthält und insbesondere mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 20 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen enthält. Dabei bezeichnet der Begriff „Hauptkristallphase“ die Kristallphase, die gegenüber anderen Kristallphasen den höchsten Volumenanteil hat.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass dem erfindungsgemäßen Rohling nicht nur in einfacher Weise maschinell die Form der gewünschten Dentalrestauration gegeben werden kann, sondern er auch ohne wesentliche Schrumpfung durch Wärmebehandlung zu einer hochfesten Dentalrestauration umgewandelt werden kann. Diese Wärmebehandlung führt zur Kristallisation von hochfester Lithiumdisilikat-Glaskeramik in den Schichten. Es ist besonders überraschend, dass die Kristallisation von Lithiumdisilikat nicht nur im Volumen der monolithischen Schichten, sondern auch über die Grenzfläche der Schichten hinaus erfolgt. Dies zeigen die Figuren 2, 4 und 6.

Es ist ebenfalls möglich, den erfindungsgemäßen Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik durch Wärmebehandlung zunächst in einen entsprechenden Rohling mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln. Dieser Rohling mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik kann dann insbesondere durch maschinelle Bearbeitung zu der angestrebten Dentalrestauration verarbeitet werden.

Die Erfindung betrifft daher auch einen Rohling für dentale Zwecke, der mindestens 2 miteinander verbundene Schichten von

Lithiumdisilikat-Glaskeramik

aufweist, wobei die Schichten sich in der Farbe unterscheiden und die Schichten monolithisch sind.

Es ist bevorzugt, dass die Schichten aus Lithiumdisilikat-Glaskeramik bestehen.

Es ist ein Rohling bevorzugt, bei dem die Lithiumdisilikat-Glaskeramik als Hauptkristallphase Lithiumdisilikat enthält und insbesondere mehr als 30 Vol.-%, bevorzugt mehr als 40 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 50 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen enthält. Dabei bezeichnet der Begriff „Hauptkristallphase“ die Kristallphase, die gegenüber anderen Kristallphasen den höchsten Volumenanteil hat.

Bevorzugte Ausführungsformen für sowohl den erfindungsgemäßen Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik als auch den erfindungsgemäßen Rohling mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik sind im Folgenden beschrieben.

Es sind Rohlinge bevorzugt, bei denen das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, die Lithiummetasilikat-Glaskeramik und die Lithiumdisilikat-Glaskeramik mindestens eine und vorzugsweise alle der folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen enthalten:

	<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
	SiO ₂	50,0 bis 80,0
30	Li ₂ O	6,0 bis 20,0
	Me (I) ₂ O	0 bis 10,0, insbesondere 0,1 bis 10,0
	Me (II)O	0 bis 12,0, insbesondere 0,1 bis 12,0
	Me (III) ₂ O ₃	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
	Me (IV)O ₂	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
35	Me (V) ₂ O ₅	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0

- 9 -

Me(VI)O₃ 0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
Keimbildner 0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0,

wobei

5

Me(I)₂O ausgewählt ist aus Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O oder Mischungen davon,

Me(II)O ausgewählt ist aus CaO, BaO, MgO, SrO, ZnO und Mischungen davon,

10

Me(III)₂O₃ ausgewählt ist aus Al₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃ und Mischungen davon,

15

Me(IV)O₂ ausgewählt ist aus ZrO₂, TiO₂, SnO₂, GeO₂ und Mischungen davon,

Me(V)₂O₅ ausgewählt ist aus Ta₂O₅, Nb₂O₅ und Mischungen davon,

20

Me(VI)O₃ ausgewählt ist aus WO₃, MoO₃ und Mischungen davon, und

Keimbildner ausgewählt ist aus P₂O₅, Metallen und Mischungen davon.

25

Als Oxide einwertiger Elemente Me(I)₂O sind Na₂O und K₂O bevorzugt.

30 Als Oxide zweiwertiger Elemente Me(II)O sind CaO, MgO, SrO und ZnO bevorzugt.

Als Oxide dreiwertiger Elemente Me(III)₂O₃ sind Al₂O₃, La₂O₃ und Y₂O₃ bevorzugt.

35

- 10 -

Als Oxide vierwertiger Elemente Me(IV)O_2 sind ZrO_2 , TiO_2 und GeO_2 bevorzugt.

Als Oxide fünfwertiger Elemente $\text{Me(V)}_2\text{O}_5$ sind Ta_2O_5 und Nb_2O_5 bevorzugt.

Als Oxide sechswertiger Elemente Me(VI)O_3 sind WO_3 und MoO_3 bevorzugt.

Als Keimbildner ist P_2O_5 bevorzugt.

Das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, die Lithiummetasilikat-Glaskeramik und die Lithiumdisilikat-Glaskeramik enthalten SiO_2 und Li_2O vorzugsweise in einem Molverhältnis im Bereich von 1,5 bis 3,0, insbesondere 2,0 bis 2,8 und bevorzugt 2,20 bis 2,45.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, die Lithiummetasilikat-Glaskeramik und die Lithiumdisilikat-Glaskeramik mindestens eine und vorzugsweise alle der folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen

	<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
25	SiO_2	65,00 bis 75,00
	Li_2O	14,00 bis 16,00
	K_2O	2,00 bis 5,00
	SrO und CaO	0 bis 2,00
30	MgO	0 bis 2,00
	ZnO	0 bis 2,00
	Al_2O_3	1,50 bis 3,50
	La_2O_3	0 bis 2,00
	ZrO_2	0 bis 4,00
35	P_2O_5	2,50 bis 4,00

Es ist weiter bevorzugt, dass das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, die Lithiummetasilikat-Glaskeramik und die Lithiumdisilikat-Glaskeramik Färbemittel und/oder Fluoreszenzmittel enthalten.

Beispiele für Färbemittel 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 erfindungsgemäßen Rohlinge liegen vorzugsweise in Form von Blöcken, Scheiben oder Zylindern vor. In diesen Formen können sie besonders einfach zu den gewünschten Dentalrestorationen weiterverarbeitet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Rohlinge einen Halter für die Befestigung in einer Bearbeitungsvorrichtung auf. Der Halter gestattet die Befestigung der Rohlinge in einer Bearbeitungsvorrichtung, wie insbesondere einer Fräs- oder Schleifvorrichtung. Der Halter hat üblicherweise die Form eines Stifts, und der Halter besteht vorzugsweise aus Metall oder Kunststoff.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rohlinge.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Rohlings mit monolithischen Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik zeichnet sich dadurch aus, dass

- 12 -

(i) monolithischen Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik aufeinander angeordnet und

5

(ii) die Schichten miteinander verbunden werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens werden Schichten von Lithiumsilikat-Glas oder Lithiumsilikat-Glas mit Keimen in Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt insbesondere durch mindestens eine Wärmebehandlung. Bevorzugte Bedingungen für eine Umwandlung von Lithiumsilikat-Glas in Lithiumsilikat-Glas mit Keimen und weiter in eine entsprechende Lithiummetasilikat-Glaskeramik und schließlich auch zur entsprechenden Lithiumdisilikat-Glaskeramik sind oben bereits beschrieben worden.

Besonders bevorzugt werden Schichten von Lithiumsilikat-Glas oder Lithiumsilikat-Glas mit Keimen durch mindestens eine Wärmebehandlung miteinander verbunden und in Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik umgewandelt. Das Verbinden und Umwandeln kann sowohl in einer Stufe als auch in getrennten Stufen erfolgen.

25

Zur Erzeugung der aufeinander angeordneten monolithischen Schichten wird üblicherweise zunächst das Lithiumsilikat-Glas hergestellt. Dazu wird 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. 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.

35

Die erhaltene Schmelze des Lithiumsilikat-Glases wird dann üblicherweise in eine geeignete Form gegossen, um eine erste monolithische Schicht zu bilden. In gleicher Weise wird dann in der Regel aus der Schmelze eines weiteren Lithiumsilikat-Glases eine
5 zweite monolithische Schicht mit anderer Farbe erzeugt. Dieses Verfahren kann wiederholt werden, um noch weitere monolithische Schichten mit anderen Farben zu erzeugen.

Die erhaltenen monolithischen Schichten von Lithiumsilikat-Glas
10 können auch einer Wärmebehandlung bei insbesondere 500 bis 600°C unterzogen werden, um die Bildung von Keimen für die Kristallisation von Lithiummetasilikat und/oder Lithiumdisilikat herbeizuführen. Es liegen dann monolithische Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen vor. Die Wärmebehandlung wird bevorzugt für
15 eine Dauer von 10 bis 180 min durchgeführt. Es ist bevorzugt, die Schichten im Anschluss an die Wärmebehandlung in kontrollierter Weise auf Raumtemperatur abzukühlen. Damit wird vor allem eine Entspannung des keimgebildeten Glases bewirkt.

20 Die erhaltenen monolithischen Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen können dann einer Wärmebehandlung bei insbesondere 550 bis 750°C unterzogen werden, um die Kristallisation von Lithiummetasilikat herbeizuführen. Es liegen dann monolithische Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik vor. Die Wärmebehandlung wird bevorzugt für eine Dauer von 5 bis 60 min durchgeführt.
25

In Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erhaltenen monolithischen Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik aufeinander angeordnet. Dies kann z.B. einfach durch Aufeinanderstapeln der Schichten erfolgen.
30

- 14 -

In Stufe (ii) erfolgt das Verbinden der monolithischen Schichten. Das kann insbesondere durch Wärmebehandlung oder Verwendung eines Verbindungsmittels erfolgen.

5 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird

(a1) eine monolithische Schicht in Form einer Schmelze auf eine andere monolithische Schicht aufgebracht.

10

Auf diese Weise werden die Schichten nicht nur aufeinander angeordnet, sondern auch miteinander verbunden.

Es ist bevorzugt, bei dieser Ausführungsform monolithische Schichten von Lithiumsilikat-Glas einzusetzen.

Es ist weiter bevorzugt, dass die eine monolithische Schicht in Form einer Schmelze eine Temperatur von 1100 bis 1500°C hat und die andere monolithische Schicht eine Temperatur von 400 bis 600°C hat. Der Temperaturunterschied zwischen den Schichten trägt dazu bei, ein Vermischen der Schichten und das Auftreten von Spannungen im Rohling zu vermeiden.

Insbesondere wird so vorgegangen, dass die Schmelze eines ersten Lithiumsilikat-Glases bei insbesondere 1350 bis 1500°C erzeugt und in einer geeigneten Form zu einer monolithischen Schicht gegossen wird. Diese Schicht wird auf eine Temperatur von 400 bis 600°C abgekühlt. Dann wird auf diese erste Schicht die Schmelze eines zweiten Lithiumsilikat-Glases gegossen, um eine zweite sich in der Farbe unterscheidende Schicht zu bilden. Bei dieser Verfahrensweise verschmelzen die Schichten und werden fest miteinander verbunden.

- 15 -

Durch Aufgießen der Schmelze von weiteren Lithiumsilikat-Gläsern können auch Rohlinge mit mehr als zwei Schichten erhalten werden.

5 Durch die oben beschriebenen Wärmebehandlungen kann das Lithiumsilikat-Glas in Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, Lithiummetasilikat-Glaskeramik und schließlich auch zu Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt werden, um entsprechende Rohlinge zu erzeugen.

10

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden

15

(b1) die aufeinander angeordneten monolithischen Schichten auf eine Temperatur von mindestens 500°C und insbesondere eine Temperatur im Bereich von 550 bis 750°C erwärmt.

Dabei werden bevorzugt Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen verwendet.

20

Durch die Wärmeeinwirkung erfolgt ein Verschmelzen an der Grenzfläche und damit ein Verbinden der Schichten. Das Erwärmen erfolgt insbesondere für einen Zeitraum von 5 bis 60 min.

25

Es ist von besonderem Vorteil, dass durch das Erwärmen nicht nur eine Verbindung zwischen den Schichten erzielt wird, sondern auch die Kristallisation von Lithiummetasilikat bewirkt werden kann. Zur Herbeiführung der Kristallisation werden die Schichten auf insbesondere 550 bis 750°C erwärmt. Es ist ebenfalls möglich, zunächst bei einer ausgehend von Raumtemperatur allmählich steigenden Temperatur das Fügen der Schichten herbeizuführen und dann bei einer für die Bildung von Metasilikat geeigneten Temperatur, dessen Kristallisation zu bewirken.

30

- 16 -

Demgemäß können mit dieser Ausführungsform auch insbesondere Rohlinge mit Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik in einfacher Weise hergestellt werden.

- 5 Es ist besonders bevorzugt, die Schichten während des Erwärmens mit einem Druck von insbesondere 0,01 bis 4,0 MPa aneinander zu pressen.

10 Es ist weiter bevorzugt, die einander zugewandten Oberflächen der Schichten zu glätten. Das kann durch übliches Schleifen und Polieren erfolgen. Als Schleif- und Poliermittel können insbesondere Diamantscheiben und SiC-Papier eingesetzt werden.

15 Bei glatten Oberflächen bedarf es in der Regel allenfalls eines kleinen Pressdrucks von z.B. etwa 0,01 MPa, um eine ausgezeichnete Fügung der Glasschichten zu erreichen. Bei nicht geglätteten Oberflächen werden in der Regel Pressdrucke von 1 bis 4 MPa angewendet.

20 Der Pressdruck wird insbesondere über polierte Oberflächen aus Si_3N_4 , Stahl, Graphit, Al_2O_3 und/oder ZrO_2 auf die gestapelten Schichten aufgebracht. Es ist auch möglich, ein Trennmittel wie BN einzusetzen, um ein Kleben der Schichten an dem Pressstempel zu vermeiden. Auch der Einsatz eines Pressstempels mit Prägere-
25 lief ist möglich.

Bei den eingesetzten Schichten kann es sich insbesondere um in den passenden Abmessungen gegossene Schichten oder auch große Platten oder Stäbe handeln, aus denen Schichten mit den passen-
30 den Abmessungen geschnitten wurden.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird

- 17 -

(c1) zwischen den monolithischen Schichten ein Verbindungsmittel vorgesehen.

Als Verbindungsmittel kommen insbesondere ein Glaslot, ein kristallisierendes Gaslot, ein Glaskeramiklot oder ein Kleber in Frage.

Als Glaslot, kristallisierendes Gaslot und Glaskeramiklot kommen insbesondere Gläser und Glaskeramiken in Frage, die bei niedriger Temperatur und insbesondere einer Temperatur von 550 bis 750°C schmelzen. Sie werden üblicherweise als Pulver, Schlicker oder Pasten auf die zu verbindenden Schichten aufgebracht. Durch Temperaturbehandlung schmilzt das Lot und benetzt die Oberflächen der Schichten. Nach dem Abkühlen ergibt sich auf diese Weise eine über das Lot vermittelte feste Verbindung zwischen den Schichten. Es ist bevorzugt, die mit dem Lot versehenen und aufeinander angeordneten monolithischen Schichten mindestens auf die Schmelztemperatur des Lots zu erwärmen.

Durch das Erwärmen des Lots kann gleichzeitig auch die Kristallisation von Lithiummetasilikat in den Schichten erfolgen. Zur Herbeiführung dieser Kristallisation wird auf insbesondere 550 bis 750°C erwärmt. Es ist ebenfalls möglich, zunächst bei einer ausgehend von Raumtemperatur allmählich steigenden Temperatur das Schmelzen des Lots und damit das Verbinden der Schichten herbeizuführen und dann bei einer für die Bildung von Lithiummetasilikat geeigneten Temperatur, dessen Kristallisation zu bewirken.

Als Kleber kommen insbesondere polymerisierbare Kleber mit Glas als Füllstoff in Frage. Dabei sind solche Glasfüllstoffe bevorzugt, die bei Wärmebehandlung kristallisieren. Besonders bevorzugt sind als Füllstoffe solche Gläser, die eine Zusammensetzung haben, wie die des Glases einer der zu verbindenden Schichten

- 18 -

oder wie die einer Mischung der Gläser der zu verbindenden Schichten.

Die Kleber werden auf mindestens eine der zu verklebenden Schichten z.B. durch Aufstreichen aufgebracht. Die Schichten werden aufeinander angeordnet und dann wird der Kleber in üblicher Weise gehärtet. Auf diese Weise wird ein Rohling aus verklebten Schichten erhalten, der zu einer Dentalrestauration weiter verarbeitet werden kann.

Es ist bevorzugt, mit dem Kleber Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen und Lithiummetasilikat-Glaskeramik zu verbinden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Rohlinge mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik können in einfacher Weise zu einem Rohling mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt werden. Die Umwandelbarkeit der Vorläufer Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen und Lithiummetasilikat-Glaskeramik zu Lithiumdisilikat-Glaskeramik ist oben bereits beschrieben worden.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Rohlings mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik zeichnet sich dadurch aus, dass

(iii)erfindungsgemäßer Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen und Lithiummetasilikat-Glaskeramik mindestens einer Wärmebehandlung unterworfen wird, um das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln.

- 19 -

Bevorzugt wird ein Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder mit Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik der Wärmebehandlung unterworfen wird.

- 5 Die Wärmebehandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von mindestens 750°C und insbesondere einer Temperatur im Bereich von 750 bis 950°C durchgeführt.

10 Die erfindungsgemäßen Rohlinge sind aufgrund ihrer Eigenschaften besonders geeignet, zu Dentalrestaurationen weiterverarbeitet zu werden.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Dentalrestaurationen, bei dem

15

(d1) erfindungsgemäßen Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik durch maschinelle Bearbeitung die Form der Dentalrestaurations gegeben wird,

20

(d2) mindestens eine Wärmebehandlung durchgeführt wird, um das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln, und

25

(d3) gegebenenfalls die Oberfläche der erhaltenen Dentalrestaurations endbehandelt wird

oder in einer alternativen Ausführungsform

30

(e1) dem erfindungsgemäßen Rohling mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik durch maschinelle Bearbeitung die Form der Dentalrestaurations gegeben wird und

- 20 -

(e2) gegebenenfalls die Oberfläche der erhaltenen Dentalrestauration endbehandelt wird.

Aus den erfindungsgemäßen Rohlingen können in einfacher Weise durch maschinelle Bearbeitung die gewünscht geformten Dentalrestaurationen herausgearbeitet werden. Es werden hierfür insbesondere Rohlinge mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen (d1), Lithiummetasilikat-Glaskeramik (d1) oder Lithiumdisilikat-Glaskeramik (e1) verwendet.

Die maschinelle Bearbeitung in den Stufen (d1) und (e1) erfolgt üblicherweise durch materialabtragende Verfahren und insbesondere durch Fräsen und/oder Schleifen. Es ist bevorzugt, dass die maschinelle Bearbeitung mit computer-gesteuerten Fräs- und/oder Schleifvorrichtungen erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt die maschinelle Bearbeitung im Rahmen eines CAD/CAM-Verfahrens.

In der Stufe (d2) wird der Rohling einer Wärmebehandlung unterzogen, um die gesteuerte Kristallisation von Lithiumdisilikat und damit die Bildung von Lithiumdisilikat-Glaskeramik herbeizuführen. Die Wärmebehandlung findet insbesondere bei einer Temperatur von 750 bis 950°C und bevorzugt 800 bis 900°C statt. Die Wärmebehandlung wird insbesondere für eine Dauer von 1 bis 30 min, bevorzugt 2 bis 15 min, durchgeführt.

Die Wärmebehandlung kann auch dazu dienen, Kleber auszubrennen, der bei der Herstellung des eingesetzten Rohlings verwendet wurde. Allerdings ist es auch möglich, dieses Ausbrennen von Kleber als separaten Schritt vor der Kristallisation von Lithiumdisilikat in Stufe (d2) durchzuführen.

Es ist besonders überraschend, dass insbesondere die Kristallisation von Lithiumdisilikat auch über die Grenzfläche der Schichten hinweg erfolgt, wie durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM-Untersuchungen) festgestellt werden

konnte. Es wird angenommen, dass dieses Phänomen wesentlich zur festen Verbindung der Schichten beiträgt und einer Schwächung der erhaltenen Dentalrestauration an dieser Grenzfläche wirksam entgegenwirkt.

5

Es liegen nach Durchführung der Stufen (d2) und (e1) Dentalrestaurationen mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik vor, die über ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und eine hohe chemische Stabilität verfügen. Darüber hinaus gestatten sie durch die mehreren sich in der Farbe unterscheidenden Schichten eine ausgezeichnete Nachahmung der optischen Eigenschaften von natürlichem Zahnmaterial, z.B. von Farbverläufen vom Dentin zur Schneide. Schließlich können die Restaurationen auch ohne wesentliche Schrumpfung aus den erfindungsgemäßen Rohlingen erzeugt werden. Das beruht insbesondere darauf, dass die erfindungsgemäßen Rohlinge monolithische Schichten und nicht diskontinuierliche Schichten, wie Pulver- oder Granulatschichten, aufweisen. Derartige diskontinuierliche Schichten müssen auf dem Weg zur endgültigen Restauration noch dichtgesintert werden, was mit einer signifikanten Schrumpfung einhergeht. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Rohlinge können daher in besonders einfacher Weise Dentalrestaurationen mit genau den gewünschten Abmessungen hergestellt werden.

25

Die erfindungsgemäß hergestellten Dentalrestaurationen sind bevorzugt ausgewählt aus Kronen, Abutments, Abutmentkronen, Inlays, Onlays, Veneers, Schalen und Brücken sowie Überwürfen für mehrteilige Restaurationsgerüste, die z.B. aus Oxidkeramik, Metallen oder Dentallegierungen bestehen können.

30

In den optionalen Stufen (d3) und (e2) kann die Oberfläche der Dentalrestauration noch endbehandelt werden. Dabei ist es insbesondere möglich, noch einen Glanzbrand bei einer Temperatur von 700 bis 850°C durchzuführen oder die Restauration zu polieren.

- 22 -

Darüber hinaus kann auch eine Schichtmasse aus Gläsern und/oder Glaskeramiken aufgebracht werden.

5 Eine Endbehandlung mit einer Glasur und die Kristallisation von Lithiumdisilikat können selbstverständlich auch in einem Schritt erfolgen.

10 Aufgrund der geschilderten besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Rohlinge eignen sich diese insbesondere zur Erzeugung von Dentalrestorationen. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Rohlinge zur Herstellung von Dentalrestorationen und insbesondere von Kronen, Abutments, Abutmentkronen, Inlays, Onlays, Veneers, Schalen und Brücken sowie Überwürfen.

15 Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

20 Die Beispiele erläutern insbesondere die Herstellung von zweischichtigen Rohlingen. In analoger Weise konnten auch Rohlinge mit mehr als 2 und bis zu 10 Schichten mit unterschiedlicher Farbe hergestellt werden. Die Abfolge der Schichten wurde jeweils so gewählt, dass der Verlauf der Farbe, Opaleszenz und
25 Transluzenz von natürlichem Zahnmaterial möglichst naturgetreu imitiert wurde.

Beispiel 1 - Schmelzgiessverfahren

30 Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Rohlings in Form eines Blocks mit 2 unterschiedlich gefärbten monolithischen Schichten von Lithiumsilikat-Glas, die Keimbildung in dem Glas und dessen Umwandlung zu Lithiummetasilikat-Glaskeramik sowie die Verarbeitung des Blocks mit

Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik zu einer hochästhetischen Dentalrestauration aus Lithiumdisilikat-Glaskeramik.

- 5 Es wurden zwei Lithiumsilikat-Gläser mit der nachstehenden Zusammensetzung erschmolzen.

Glas 1:

Zusammensetzung in Gew.-%:

10 74.36 SiO₂, 3.26 K₂O, 15.45 Li₂O, 3.55 Al₂O₃, 3.38 P₂O₅

Glas 2:

Zusammensetzung in Gew.-%:

70.64 SiO₂, 3.09 K₂O, 14.68 Li₂O, 3.38 Al₂O₃, 3.21 P₂O₅,
15 3.00 ZrO₂, 2.00 färbende Oxide

Zunächst wurden die Gläser aus geeigneten Ausgangsstoffen bei 1450 bis 1500°C erschmolzen. Nach ausreichender Homogenisierung wurde die Schmelze von Glas 1 in eine Graphitform zu einer monolithischen Schicht gegossen und die Schicht wurde innerhalb von 30 bis 60 Sekunden auf 500 bis 550°C abgekühlt. Dann wurde in der Graphitform auf die abgekühlte Glasschicht die Schmelze von Glas 2 gegossen. Auf diese Weise wurde ein homogenes Verschmelzen der Glasschichten ohne zusätzlichen
20
25
Pressdruck bewirkt. Weitere Glasschichten konnten analog dem beschriebenen Prozess angegossen werden.

Der aus der Form entnommene mindestens zweischichtige Glasblock wurde in einem Ofen einer Wärmebehandlung für 10 min bei
30 500°C unterzogen, um die Keimbildung durchzuführen, und kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde der Block einer Wärmebehandlung für 20 min bei 650°C unterzogen, um die gesteuerte Kristallisation von Lithiummetasilikat in den Schichten zu bewirken. Es wurde ein Block mit Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik erhalten.

In der Figur 1 ist die REM-Aufnahme eines Schnittes durch den Block mit Lithiummetasilikat gezeigt, nachdem die Oberfläche 8 s mit wässriger HF-Lösung behandelt worden war, um die Kristallphase anzuätzen und das Gefüge sichtbar zu machen. Es zeigt sich die ausgezeichnete Fügung der Schichten an der Grenzfläche sowie die Kristallisation über die Grenzfläche hinweg.

Diesem Block konnte mittels CAD/CAM-Verfahren die Form von Dentalrestaurationen gegeben. Durch abschließende Wärmebehandlung für 10 min bei 850°C wurde Lithiumdisilikat zur Ausscheidung gebracht und damit die gewünschte hochfeste Dentalrestauration erhalten, die aufgrund ihrer mehreren Schichten mit unterschiedlicher Farbe eine zum natürlichen Zahn passende Optik aufwies.

In der Figur 2 ist die REM-Aufnahme eines Schnittes durch einen Block mit ausgeschiedenem Lithiumdisilikat gezeigt, nachdem die Oberfläche 30 s mit HF-Dampf behandelt worden war, um die Kristallphase anzuätzen und das Gefüge sichtbar zu machen. Es ist überraschenderweise ein sehr homogenes Gefüge auch über die Grenzfläche hinweg erkennbar, welches die Grenzfläche fast völlig verschwinden lässt. Die Herstellung aus mehreren unterschiedlichen Glasschichten ist allenfalls

noch an der unterschiedlichen Farbe dieser Schichten erkennbar.

Beispiel 2 - Fügen von Glasschichten durch Temperatur und Druck

5

Es wurden 2 bis 10 Glasschichten in einem Heissfügeprozess bei 500 bis 750°C unter Einwirkung eines Drucks von 0,01 bis 4 MPa zu monolithischen Rohlingen geformt. Dabei war es möglich, durch Wärmebehandlung nicht nur das Fügen der verschiedenen
10 Glasschichten, sondern auch deren Kristallisation ablaufen zu lassen.

Beispiel 2A: Geschliffene Oberflächen, kleiner Druck - 0,01 MPa

15 (a) Herstellung Glasschichten mit Keimen

Es wurden zunächst zwei Lithiumsilikat-Gläser mit der nachstehenden Zusammensetzung bei 1450 bis 1500°C erschmolzen.

20 *Glas 3:*

Zusammensetzung in Gew.-%:

70.68 SiO₂, 4.00 K₂O, 14.68 Li₂O, 3.38 Al₂O₃, 3.21 P₂O₅,
0.26 MgO, 0.85 ZrO₂, 2.94 färbende Oxide

25 *Glas 4:*

Zusammensetzung in Gew.-%:

70.99 SiO₂, 4.74 K₂O, 14.76 Li₂O, 1.49 Al₂O₃, 3.28 P₂O₅,
0.70 ZnO, 0.99 ZrO₂, 3.05 färbende Oxide

30 Die erhaltenen Schmelzen wurden dann jeweils in Formen zu Glasschichten mit den gewünschten Abmessungen gegossen.

Die Glasschichten wurden für 10 min bei 500°C wärmebehandelt, um Keime zu bilden. Anschließend wurden sie kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt.

5

Die zu verbindenden Oberflächen der Glasschichten wurden dann exakt planparallel geschliffen und -poliert. Dazu wurden sie zunächst mit einer Diamantscheibe 74µm planparallel geschliffen und dann in einem ersten Polierschritt mit einer Diamant-
10 scheibe 20µm und anschließend in einem zweiten Polierschritt mit 1000er SiC-Papier behandelt. Die erhaltenen Oberflächen wurden mit Wasser und ggf. auch Ethanol oder Aceton gereinigt.

(b) Verbinden der Glasschichten und Kristallisation von Lithiummetasilikat
15

Die zwei Glasschichten wurden exakt aufeinander gelegt und durch Krafteinwirkung senkrecht zu den zu fügenden Flächen mit einem Druck von 0.01 MPa zusammengepresst. Die zusammenge-
20 pressten Glasschichten wurden dann beginnend bei 400°C innerhalb von 25 min auf 650°C erwärmt, um die Fügung der Schichten zu erreichen. Durch Beibehaltung einer Temperatur von etwa 650 bis 660°C für 20 min wurde dann die Kristallisation von Lithiummetasilikat ausgelöst. Anschließend wurde der erhaltene
25 kristallisierte Block kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt.

In der Figur 3 ist die REM-Aufnahme eines Schnittes durch den Block mit Lithiummetasilikat gezeigt, nachdem die Oberfläche 8
30 s mit wässriger HF-Lösung behandelt worden war, um die Kristallphase anzuätzen und damit das Gefüge sichtbar zu

- 27 -

machen. Auch diese Aufnahme zeigte eine sehr gute Fügung der Schichten sowie eine beginnende Kristallisation über die Grenzfläche hinweg.

5 (c) Maschinelle Bearbeitung und Lithiumdisilikat-Kristallisation

Der erhaltene Block mit zwei unterschiedlichen Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik konnte in einfacher Weise mit
10 herkömmlichen CAM-Einheiten, wie Cerec MC XL, von Sirona, maschinell bearbeitet werden, um ihm die Form der gewünschten Dentalrestorationen zu geben.

Nach der maschinellen Bearbeitung wurde durch Wärmebehandlung
15 für 10 min bei 850°C die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt. Dadurch wurde eine Dentalrestoration mit der angestrebten Endfestigkeit erreicht. Sie hatte zudem eine sehr ansprechende Optik in Form einer farblichen Abstufung, die dem Farbverlauf von Dentin zu
20 Schneide entsprach.

In der Figur 4 ist die REM-Aufnahme eines Schnittes durch einen maschinell nicht bearbeiteten Block mit Lithiumdisilikat gezeigt, nachdem die Oberfläche 30 s mit HF-Dampf behandelt
25 worden war. Auch bei diesem ist überraschenderweise ein sehr homogenes Gefüge auch über die Grenzfläche hinweg erkennbar, welches die Grenzfläche fast völlig verschwinden lässt. Die Herstellung aus mehreren unterschiedlichen Glasschichten ist nur noch an der unterschiedlichen Farbe dieser Schichten
30 erkennbar.

Beispiel 2B: Ungeschliffene Oberflächen, großer Druck - 1,5 MPa

Das Beispiel 2A wurde wiederholt. Dabei wurden aber die Oberflächen der Glasschichten nicht geschliffen und sie wurden bei
5 einem höheren Druck von 1,5 MPa und durch eine abgewandelte Wärmebehandlung aneinander gefügt und zu Lithiummetasilikat-Glaskeramik kristallisiert.

Während dieser Wärmebehandlung wurden die zusammengepressten
10 Glasschichten beginnend bei 550°C innerhalb von 2 min auf etwa 680°C erwärmt, um die Fügung der Schichten zu erreichen. Durch Beibehaltung einer Temperatur von etwa 680°C für etwa 20 min wurde dann die Kristallisation von Lithiummetasilikat ausgelöst. Anschließend wurde der erhaltene kristallisierte Block
15 kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt.

In der Figur 5 ist die REM-Aufnahme eines Schnittes durch den Block mit Lithiummetasilikat gezeigt, nachdem die Oberfläche 8 s mit wässriger HF-Lösung behandelt worden war. Auch diese
20 Aufnahme zeigte eine sehr gute Fügung der Schichten.

Nach der maschinellen Bearbeitung wurde durch Wärmebehandlung für 10 min bei 850°C die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt. Dadurch wurde eine
25 Dentalrestauration mit der angestrebten Endfestigkeit erreicht. Sie hatte zudem eine sehr ansprechende Optik in Form einer farblichen Abstufung, die dem Farbverlauf von Dentin zu Schneide entsprach.

30 In der Figur 6 ist die REM-Aufnahme eines Schnittes durch einen maschinell nicht bearbeiteten Block mit Lithiumdisilikat

- 29 -

gezeigt, nachdem die Oberfläche 30 s mit HF-Dampf behandelt worden war. Auch bei diesem ist überraschenderweise ein sehr homogenes Gefüge über die Grenzfläche hinweg erkennbar, welches die Grenzfläche fast völlig verschwinden lässt. Die Herstellung aus mehreren unterschiedlichen Glasschichten ist ebenfalls nur noch an der unterschiedlichen Farbe der Schichten erkennbar.

Beispiel 3 - Fügen von Glasschichten mittels Lot

Es wurden entsprechend Beispiel 2 A aus dem Glas 3 und dem Glas 4 unterschiedliche Glasschichten mit Keimen hergestellt.

Auf die zu fügenden Oberflächen der zwei unterschiedlichen Glasschichten mit Keimen wurde ein pulverförmiges Sinterglaslot mit einer mittleren Korngrösse, bezogen auf die Zahl der Partikel, D_{50} , von 6 bis 10 μm aufgebracht, und die beschichteten Flächen wurden exakt aufeinander gelegt.

Anschließend wurden die Glasschichten einer kontrollierten, mehrstufigen Wärmebehandlung unterzogen. Die Glasschichten wurden von Raumtemperatur mit einer Rate von 10 K/min auf 700 °C erwärmt, 10 min bei dieser Temperatur gehalten und abschliessend mit einer Rate von etwa 20 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei wurde ab etwa 550 °C bis zum Ende der Haltezeit ein Vakuum von etwa 50 mbar angelegt. Infolge der Wärmebehandlung schmolz das sinteraktive Glaslot und führte über eine Benetzung der Glasoberflächen zu deren Verbindung. Ebenfalls bildeten sich bei der Wärmebehandlung im Volumen der Glasschichten Lithiummetasilikat-Kristalle. Der erhal-

- 30 -

tene Block mit Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik wurde dann kontrolliert abgekühlt.

Dem Block konnte in einfacher Weise mit herkömmlichen CAM-
5 Einheiten, wie Cerec[®] MC XL, von Sirona, maschinell die Form von Dentalrestaurationen gegeben werden.

Nach der maschinellen Bearbeitung wurde durch Wärmebehandlung für 10 min bei 850°C die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Li-
10 thiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt. Dadurch wurde eine Dentalrestauration mit der angestrebten Endfestigkeit erreicht. Sie hatte zudem eine sehr ansprechende Optik in Form einer farblichen Abstufung, die dem Farbverlauf von Dentin zu Schneide entsprach.

15

Beispiel 4 - Fügen von Glasschichten mittels Kleber

Es wurden zunächst entsprechend Beispiel 2 A aus dem Glas 3 und dem Glas 4 unterschiedliche Glasschichten mit Keimen her-
20 gestellt.

Diese Glasschichten wurden dann einer kontrollierten, mehrstufigen Wärmebehandlung unterzogen. Die Glasschichten wurden für 10 min bei 500°C wärmebehandelt, um Keime für Lithiummetasilikat zu bilden. Anschliessend wurde eine weitere Wärmebehandlung bei 650°C durchgeführt, die zur Bildung von Lithiummetasilikats als Hauptkristallphase im Volumen der Glasschichten führte. Die erhaltenen Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik wurden dann kontrolliert abgekühlt.

30

- 31 -

Auf die zu verbindenden Oberflächen der Glaskeramik-Schichten wurde der folgende Komposit-Kleber mit kristallisierendem Glasfüller aufgestrichen, und die Schichten wurden genau aufeinander gelegt.

5

Dualhärtender Komposit-Kleber mit kristallisierender Glasfüllerkomponente:

10

Komposit mit 60 Gew.- kristallisierendem Glasfüller ($d_{50} < 10 \mu\text{m}$, vorzugsweise $d_{50} = 7 \mu\text{m}$)

Zusammensetzung Komposit in Gew.-%

15

Urethanacrylat-Oligomer	15-25
Isobornylacrylat	40-50
N,N-Dimethacrylamid	15-25
Adhesions-Promotor	1-5

Zusammensetzung kristallisierender Glasfüller in Gew.-:

20

70.82 SiO_2 , 4.37 K_2O , 14.72 Li_2O , 2.44 Al_2O_3 , 3.25 P_2O_5 , 0.13 MgO , 0.35 ZnO , 0.92 ZrO_2 , 3.00 färbende Oxide

25

Nach Aushärtung des Klebers war ein Block mit zwei Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik entstanden, der analog Beispiel 3 maschinell bearbeitet und durch Kristallisation von Lithiumdisilikat in eine hochfeste und optisch sehr ansprechende Dentalrestauration umgewandelt werden konnte. Bei der zur Kristallisation von Lithiumdisilikat eingesetzten Wärmebehandlung wurde das Komposit vollständig thermisch zersetzt und es verbanden sich die Glaskeramikschichten. Darüber hinaus wirkte der kristallisierende Glasfüller als Sinterglaslot.

30

Beispiel 5

Es wurden analog zu den Beispielen 1 bis 4 weitere mehrschichtige Rohlinge hergestellt und mittels CAD/CAM-Verfahren zu Dentalrestorationen verarbeitet. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle 1 ausgegebenen Gläser eingesetzt. Mit ihrer Hilfe waren ebenfalls eine ausgezeichnete Fügung der monolithischen Schichten und eine sehr gute farbliche Abstufung der Schichten erzielbar.

10

Tabelle 1:

	Glas 5	Glas 6	Glas 7	Glas 8	Glas 9	Glas 10	Glas 11
Komponente	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
SiO ₂	71.52	71.39	72.09	71.02	69.20	69.76	71.16
K ₂ O	4.21	4.20	4.24	4.29	3.80	3.70	4.19
SrO	0.00	1.00	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00
Li ₂ O	14.89	14.86	15.01	14.78	15.10	15.00	14.81
Al ₂ O ₃	3.31	1.17	3.33	1.16	3.40	2.00	3.29
P ₂ O ₅	3.27	3.28	3.30	3.27	3.30	3.50	3.25
MgO	1.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	1.00
ZrO ₂	0.80	2.00	0.00	1.99	0.60	2.00	0.00
ZnO	0.00	1.00	0.00	1.40	2.00	2.00	0.00
CeO ₂	0.50	0.60	0.51	0.60	1.70	0.60	1.70
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	1.00	0.00
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.04	0.10
Tb ₄ O ₇	0.50	0.50	0.51	0.50	0.50	0.40	0.50

In der folgenden Tabelle 2 sind ausgewählte Eigenschaften dieser Gläser und der daraus hergestellten Glaskeramiken aufgeführt.

15

Tabelle 2:

	Glas 5	Glas 6	Glas 7	Glas 8	Glas 9	Glas 10	Glas 11
Farbwerte							
L*	93.21	92.74	93.8	92.29	82.33	89.95	82.97
a*	-0.49	-0.78	-0.54	-0.71	3.27	-1.48	2.21
b*	5.77	5.84	4.08	6.56	20.67	12.07	20.79
CR-Wert	76.08	58.01	80.30	56.41	80.70	50.71	82.96
DSC-Auswertung							
Tg [°C]	461.3	473.8	458.6	466	462	473.1	459.6
E1 [°C]	654	668.9	646	669.9	637.5	648.1	644.7
E2 [°C]	831	810	833	810	828	824.5	832.5
Ts [°C]	962.7	971.3	968.9	971.2	958.9	969.5	962.8
WAK [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]							
100-500°C	10.47	10.5	10.58	10.42	10.45	10.37	10.39
100-600°C	10.9	11.19	11.07	11.08	10.85	10.65	11.05
Molverhältnis							
SiO ₂ /Li ₂ O	2.390	2.390	2.390	2.390	2.280	2.314	2.390
Kristallphasenanteil							
680°C/LS	32%	31%	42%	34%	43%	46%	41%
850°C/LS2	68%	68%	69%	68%	66%	66%	68%
Festigkeit							
MPa	500	505	517	509	461	460	595

Farbwerte:

Die Farbwerte wurden mit einem Farbmessgerät (Minolta CM3700D) an Proben der kristallisierten Glaskeramiken mit 2 mm Dicke bestimmt. Die gemessenen L*, a* und b* Werte zeigen, dass die

Glaskeramiken in typischen Dentinfarben eingefärbt werden können. Der CR-Wert (Contrast-Ratio) ist ein Mass für die Transluzenz. Die erzielten Kontrastwerte zwischen 50 % und 83 % belegen, dass eine Abstufung von Schneide (hohe Transluzenz) bis zu Dentin (wenig Transluzenz) problemlos möglich ist.

DSC-Auswertung:

Es sind charakteristische Temperaturen der Gläser angegeben. T_g bezeichnet den Glasübergang. E1 steht für eine 1. exotherme Reaktion, die mit der Kristallisation der Lithiummetasilikatphase korreliert. E2 steht für eine 2. exotherme Reaktion, die mit der Kristallisation der Lithiumdisilikatphase korreliert. T_s steht für die Auflösetemperatur der Lithiumdisilikatphase.

15

Es hat sich gezeigt, dass es für einen guten Verbund der gefügten Gläser und Glaskeramiken von Vorteil ist, wenn sich diese Temperaturen bei den eingesetzten Gläsern und Glaskeramiken nur wenig voneinander unterscheiden, wie dies z.B. bei den Gläsern 5 bis 11 der Fall ist.

20

Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK):

Der WAK beschreibt das Wärmeausdehnungsverhalten der Glaskeramiken. Für einen spannungsfreien Verbund der Glaskeramiken ist es von Vorteil, wenn die aneinander gefügten Glaskeramiken ähnliche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

25

Molverhältnis:

Das Molverhältnis von SiO₂ zu Li₂O wirkt sich auf die Anteile der gebildeten Kristallphasen aus.

30

Kristallphasenanteil:

Der Kristallphasenanteil von Lithiummetasilikat (LS) bestimmt wesentlich die Bearbeitbarkeit des Rohlings. Der Kristallphasenanteil von Lithiumdisilikat (LS2) ist massgeblich für die
5 Eigenschaften der fertigen Restauration von Bedeutung.

Festigkeit:

Die Festigkeit wurde an „biaxialen Biegeprüfkörpern“ aus der jeweiligen Lithiumdisilikat-Glaskeramik gemäß ISO 6872:2008
10 bestimmt.

Beispiel 6

Die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Gläser wurden ebenfalls analog zu den Beispielen 1 bis 4 zu mehrschichtigen Rohlingen und schließlich zu Dentalrestaurationen verarbeitet.
15

Tabelle 3:

Komponente	Glas 12	Glas 13	Glas 14	Glas 15	Glas 16	Glas 17	Glas 18	Glas 19	Glas 20	Glas 21	Glas 22	Glas 23	Glas 24
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
SiO ₂	63.80	63.80	64.93	71.00	59.00	64.93	71.00	64.96	67.62	70.18	67.65	68.60	71.01
Li ₂ O	13.60	13.60	13.45	14.81	12.40	13.45	14.81	13.49	14.94	15.47	14.00	15.12	14.74
P ₂ O ₅	3.00	3.00	3.00	2.50	3.90	3.00	2.50	2.95	3.8	3.80	3.90	4.36	3.09
Na ₂ O									0.69				0.20
K ₂ O	3.00	3.00	3.00	4.20	3.50	3.00	4.20	3.51	1.08	4.46	3.90	3.86	3.95
MgO									0.3	5.00		0.80	
CaO					0.50	1.00							0.45
SrO											7.00		
ZnO									0.99			4.39	
B ₂ O ₃													0.10
Al ₂ O ₃	3.00	3.00	3.00	3.29	2.50	2.00	3.29	3.09	4.86	1.09	1.45	1.08	3.40
Y ₂ O ₃								7.60					
La ₂ O ₃												0.30	
Bi ₂ O ₃							3.20						
TiO ₂					0.30								
ZrO ₂	9.60	9.60	4.00		5.00	8.00		2.00	1.19				0.64
GeO ₂					7.90								
Ta ₂ O ₅			6.00	3.20	1.00	2.00			2.91				
MoO ₃	4.00												
WO ₃		4.00											
V ₂ O ₅			0.12			0.12		0.10	0.14		0.10		0.03
MnO ₂													0.04
Fe ₂ O ₃											0.20		0.22
CeO ₂			1.90	0.50	1.80	1.90	0.50	1.80	1.38		1.80	0.99	1.93
Pr ₂ O ₃					0.70								
Sm ₂ O ₃					1.00								
Tb ₄ O ₇			0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.1			0.50	
Er ₂ O ₃			0.10			0.10							0.19

In der folgenden Tabelle 4 sind ausgewählte Eigenschaften dieser Gläser und der daraus hergestellten Glaskeramiken aufgeführt. Diese Eigenschaften wurden analog zu Beispiel 5 bestimmt.

Tabelle 4:

	Glas 12	Glas 13	Glas 14	Glas 15	Glas 16	Glas 17	Glas 18	Glas 19	Glas 20	Glas 21	Glas 22	Glas 23	Glas 24
Farbe													
L*			76.03			79.65		83.09	75.91	87.3			80.65
a*			6.22			3.71		0.8	6.7	0.2			4.47
b*			32.1			27.27		21.95	27.04	3.4			25.11
CR			51.92			64.83		59.76	75.86	85			77.19
DSC-Auswertung													
Tg [°C]	508	509	493	469	489	496	458	503		460			
E1 [°C]	649	651	652		602	694				610			
E2 [°C]	820	819	807	711	792	850	671	753		752			
Ts [°C]	936	935	947	972	927	945	974	930		965			
WAK [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]													
100-500 °C						10.26			9.35				
100-600 °C						10.74			9.92				
Molverhältnis													
SiO ₂ /Li ₂ O	2.333	2.333	2.400	2.384	2.366	2.400	2.384	2.394	2.251	2.256	2.403	2.256	2.395
Kristallphasen													
680 °C			LS		LS	LS	LS2		LS				LS
850 °C	LS2 LP	LS2 LP SiO ₂	LS2	LS2	LS2	LS2	LS2	LS2, LS	LS2	LS2, LS			LS2
Festigkeit													
MPa					419	352				320	520		478

LS - Lithiummetasilikat
LS2 - Lithiumdisilikat
LP - Lithiumphosphat

- 39 -

Bei Glas 15 kristallisierte kein Lithiummetasilikat (LS), jedoch erfolgte bereits bei einer Temperatur von 711 °C Kristallisation von Lithiumdisilikat (LS2). Die maschinelle Bearbeitung erfolgte daher zweckmässigerweise bereits nach der Keimbildung (500 °C/10 min).

Glas 18 bildete wie Glas 15 ebenfalls kein LS aus. Die Kristallisation von LS2 erfolgte bereits bei 670 °C.

Glas 19 zeigte nach der ersten Kristallisation nur wenig Lithiummetasilikat-Kristallphase. Die nach der zweiten Kristallisation vorliegende Lithiumdisilikat-Glaskeramik besaß eine sehr hohe Transluzenz.

15 Beispiel 7

Ein Glas der nachstehenden Zusammensetzung wurde analog Beispiel 3 als Sinterglaslot benutzt, um Schichten aus keimgebildeten Gläsern gemäß Tabelle 1 bei 690°C miteinander zu verbinden.

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	64.65
K ₂ O	7.29
Na ₂ O	6.75
SrO	2.22
Li ₂ O	2.07
CaO	1.29
Al ₂ O ₃	6.61
B ₂ O ₃	1.71
TiO ₂	1.45

- 40 -

ZrO ₂	0.60
ZnO	3.08
CeO ₂	0.56
F	1.72

Patentansprüche

1. Rohling für dentale Zwecke, der mindestens 2 miteinander verbundene Schichten von

5

Lithiumsilikat-Glas,
Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder
Lithiummetasilikat-Glaskeramik

10

aufweist, wobei die Schichten sich in der Farbe unterscheiden und die Schichten monolithisch sind.

2. Rohling nach Anspruch 1, der Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik aufweist.

15

3. Rohling nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Lithiummetasilikat-Glaskeramik als Hauptkristallphase Lithiummetasilikat enthält und insbesondere mehr als 5 Vol.-%, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 20 Vol.-% an Lithiummetasilikat-Kristallen enthält.

20

4. Rohling für dentale Zwecke, der mindestens 2 miteinander verbundene Schichten von

25

Lithiumdisilikat-Glaskeramik

aufweist, wobei die Schichten sich in der Farbe unterscheiden und die Schichten monolithisch sind.

30

5. Rohling nach Anspruch 4, bei dem die Lithiumdisilikat-Glaskeramik als Hauptkristallphase Lithiumdisilikat enthält und insbesondere mehr als 30 Vol.-%, bevorzugt mehr als 40 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 50 Vol.-% an Lithiumdisilikat-Kristallen enthält.

35

6. Rohling nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, die Lithiummetasilikat-Glaskeramik und die Lithiumdisilikat-Glaskeramik mindestens eine und vorzugsweise alle der folgenden Komponenten in den angegebenen Mengen enthalten:

	<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
	SiO ₂	50,0 bis 80,0
10	Li ₂ O	6,0 bis 20,0
	Me(I) ₂ O	0 bis 10,0, insbesondere 0,1 bis 10,0
	Me(II)O	0 bis 12,0, insbesondere 0,1 bis 12,0
	Me(III) ₂ O ₃	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
	Me(IV)O ₂	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
15	Me(V) ₂ O ₅	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
	Me(VI)O ₃	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0
	Keimbildner	0 bis 8,0, insbesondere 0,1 bis 8,0,

wobei

20

Me(I)₂O ausgewählt ist aus Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O oder Mischungen davon,

25

Me(II)O ausgewählt ist aus CaO, BaO, MgO, SrO, ZnO und Mischungen davon,

30

Me(III)₂O₃ ausgewählt ist aus Al₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃ und Mischungen davon,

Me(IV)O₂ ausgewählt ist aus ZrO₂, TiO₂, SnO₂, GeO₂ und Mischungen davon,

Me(V)₂O₅ ausgewählt ist aus Ta₂O₅, Nb₂O₅ und Mischungen davon,

35

Me(VI)O₃ ausgewählt ist aus WO₃, MoO₃ und Mischungen davon,
und

Keimbildner ausgewählt ist aus P₂O₅, Metallen und Mischun-
gen davon.

7. Rohling nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Li-
thiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen, die
Lithiummetasilikat-Glaskeramik und die Lithiumdisilikat-
Gaskeramik mindestens eine und vorzugsweise alle der fol-
genden Komponenten in den angegebenen Mengen enthalten

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	65,00 bis 75,00
Li ₂ O	14,00 bis 16,00
K ₂ O	2,00 bis 5,00
SrO und CaO	0 bis 2,00
MgO	0 bis 2,00
ZnO	0 bis 2,00
Al ₂ O ₃	1,50 bis 3,50
La ₂ O ₃	0 bis 2,00
ZrO ₂	0 bis 4,00
P ₂ O ₅	2,50 bis 4,00

8. Rohling nach einem der Ansprüche 1 bis 7, der einen Halter
für eine Bearbeitungsvorrichtung aufweist, wobei der Halter
insbesondere aus Metall oder Kunststoff besteht.

9. Verfahren zur Herstellung des Rohlings mit Schichten von
Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder
Lithiummetasilikat-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1
bis 3 oder 6 bis 8, bei dem

- 44 -

- (i) monolithische Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik aufeinander angeordnet und
 - 5 (ii) die Schichten miteinander verbunden werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem Schichten von Lithiumsilikat-Glas oder Lithiumsilikat-Glas mit Keimen in Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik umgewandelt werden und insbesondere durch mindestens eine Wärmebehandlung umgewandelt werden.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem Schichten von Lithiumsilikat-Glas oder Lithiumsilikat-Glas mit Keimen durch mindestens eine Wärmebehandlung miteinander verbunden und zu Schichten mit Lithiummetasilikat-Glaskeramik umgewandelt werden, um einen Rohling mit Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik herzustellen.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei dem
- (a1) eine monolithische Schicht in Form einer Schmelze auf eine andere monolithische Schicht aufgebracht wird.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12 bei dem monolithische Schichten von Lithiumsilikat-Glas eingesetzt werden.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die eine monolithische Schicht eine Temperatur von 1100 bis 1500°C hat und die andere monolithische Schicht eine Temperatur von 400 bis 600°C hat.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei dem

- 45 -

(b1) die aufeinander angeordneten monolithischen Schichten auf eine Temperatur von mindestens 500 und insbesondere eine Temperatur im Bereich von 550 bis 750°C erwärmt werden.

5

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem in Stufe (b1) die Schichten mit einem Druck von insbesondere 0,01 bis 4,0 MPa aneinander gepresst werden.

10

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, bei dem die einander zugewandten Oberflächen der Schichten geglättet werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei dem

15

(c1) zwischen den monolithischen Schichten ein Verbindungsmittel vorgesehen wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem das Verbindungsmittel ein Glaslot, ein kristallisierendes Glaslot, ein Glaskeramiklot oder ein Kleber ist.

20

20. Verfahren zur Herstellung des Rohlings mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, bei dem

25

(iii) ein Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen und Lithiummetasilikat-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 6 bis 8 mindestens einer Wärmebehandlung unterworfen wird, um das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln.

30

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem ein Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder mit Schichten von Lithiummetasilikat-Glaskeramik der Wärmebehandlung unterworfen wird.

5

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21 bei dem die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 750°C und insbesondere einer Temperatur im Bereich von 750 bis 950°C durchgeführt wird.

10

23. Verfahren zur Herstellung einer Dentalrestauration, bei dem

(d1) einem Rohling mit Schichten von Lithiumsilikat-Glas, Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder Lithiummetasilikat-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 6 bis 8 durch maschinelle Bearbeitung die Form der Dentalrestauration gegeben wird,

15

(d2) mindestens eine Wärmebehandlung durchgeführt wird, um das Lithiumsilikat-Glas, das Lithiumsilikat-Glas mit Keimen oder die Lithiummetasilikat-Glaskeramik in Lithiumdisilikat-Glaskeramik umzuwandeln, und

20

(d3) gegebenenfalls die Oberfläche der erhaltenen Dentalrestauration endbehandelt wird

25

oder

(e1) einem Rohling mit Schichten von Lithiumdisilikat-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8 durch maschinelle Bearbeitung die Form der Dentalrestauration gegeben wird und

30

(e2) gegebenenfalls die Oberfläche der erhaltenen Dentalrestauration endbehandelt wird.

35

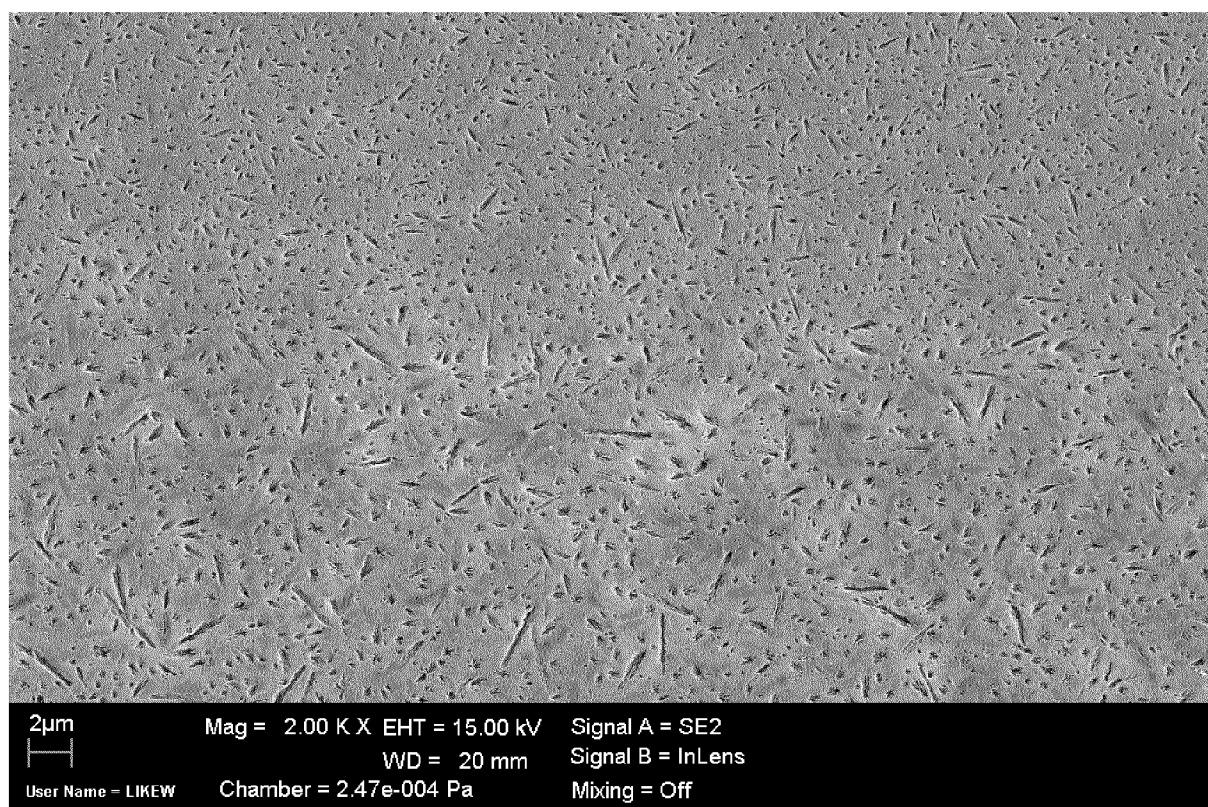
24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem die maschinelle Bearbeitung mit computergesteuerten Fräs- und/oder Schleifvorrichtungen erfolgt.

5

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, bei dem die Dentalrestauration ausgewählt ist aus der Gruppe von Kronen, Abutments, Abutmentkronen, Inlays, Onlays, Veneers, Schalen, Brücken und Überwürfen.

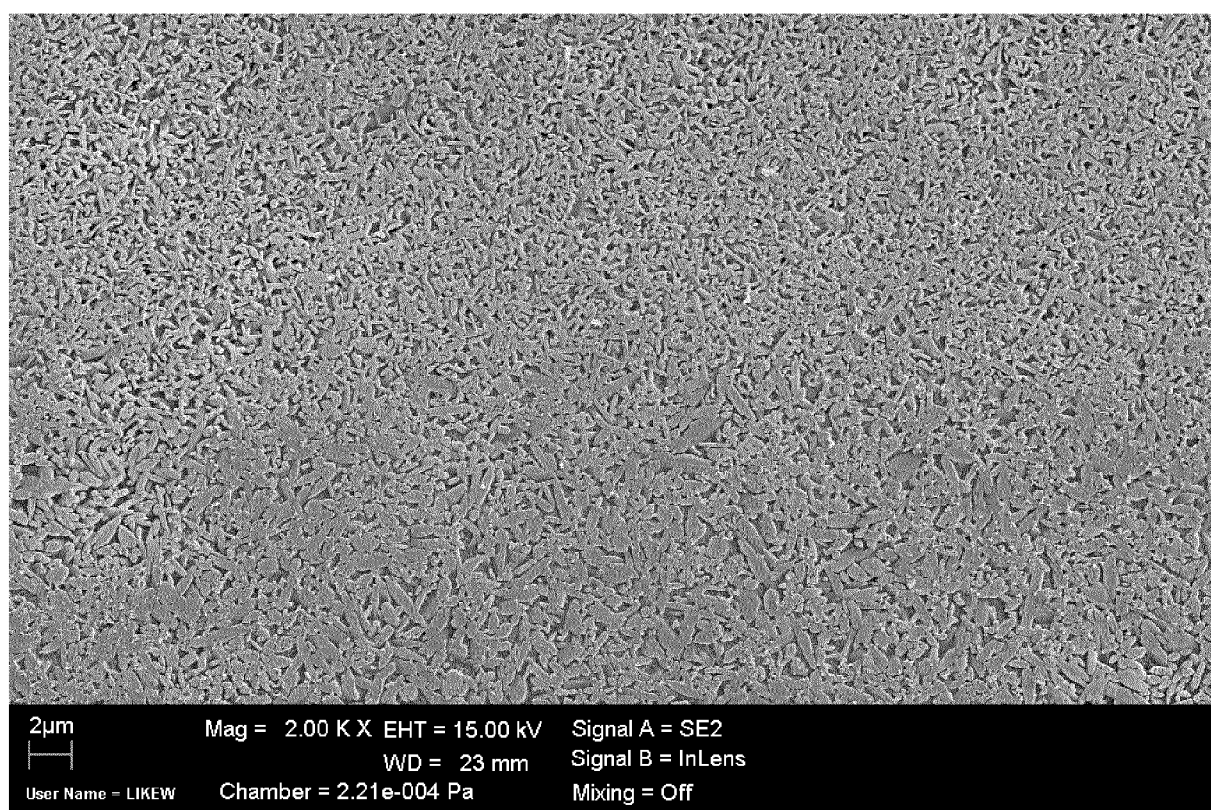
10

26. Verwendung des Rohlings nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Dentalrestorationen und insbesondere von Kronen, Abutments, Abutmentkronen, Inlays, Onlays, Veneers, Schalen, Brücken und Überwürfen.



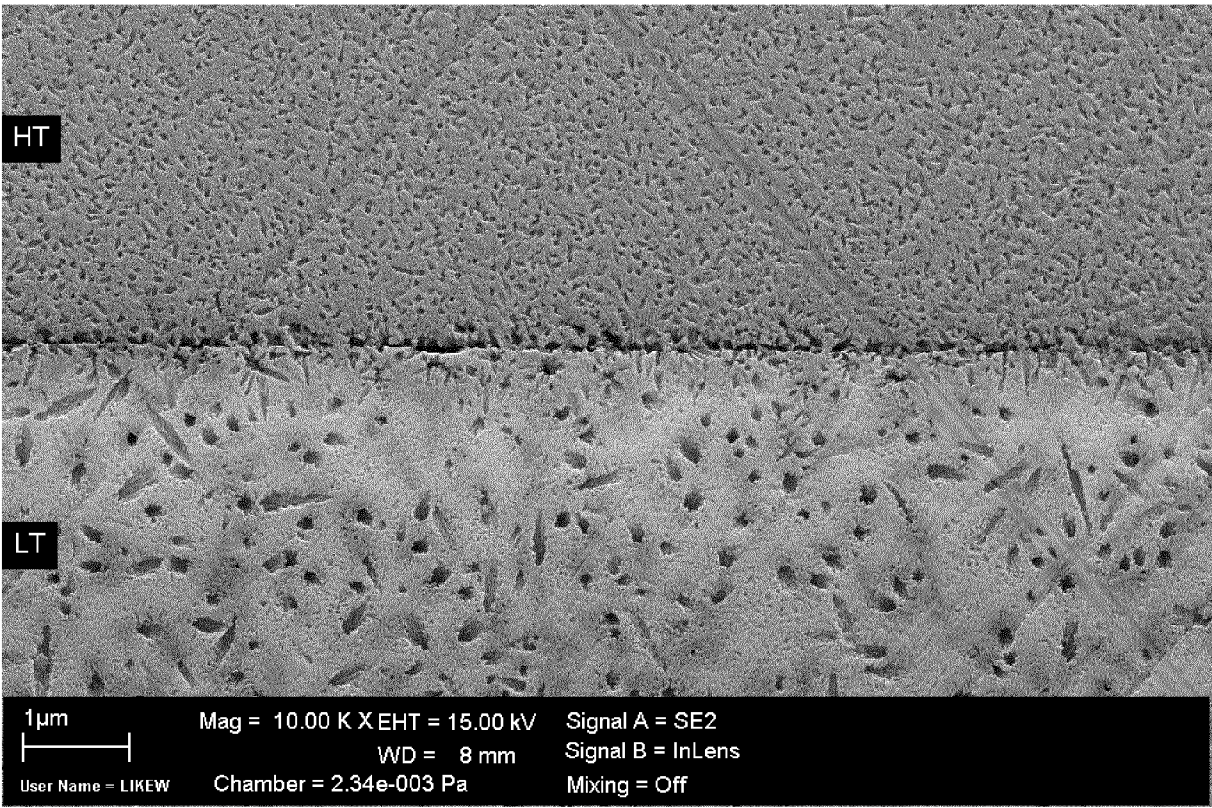
5

Figur 1



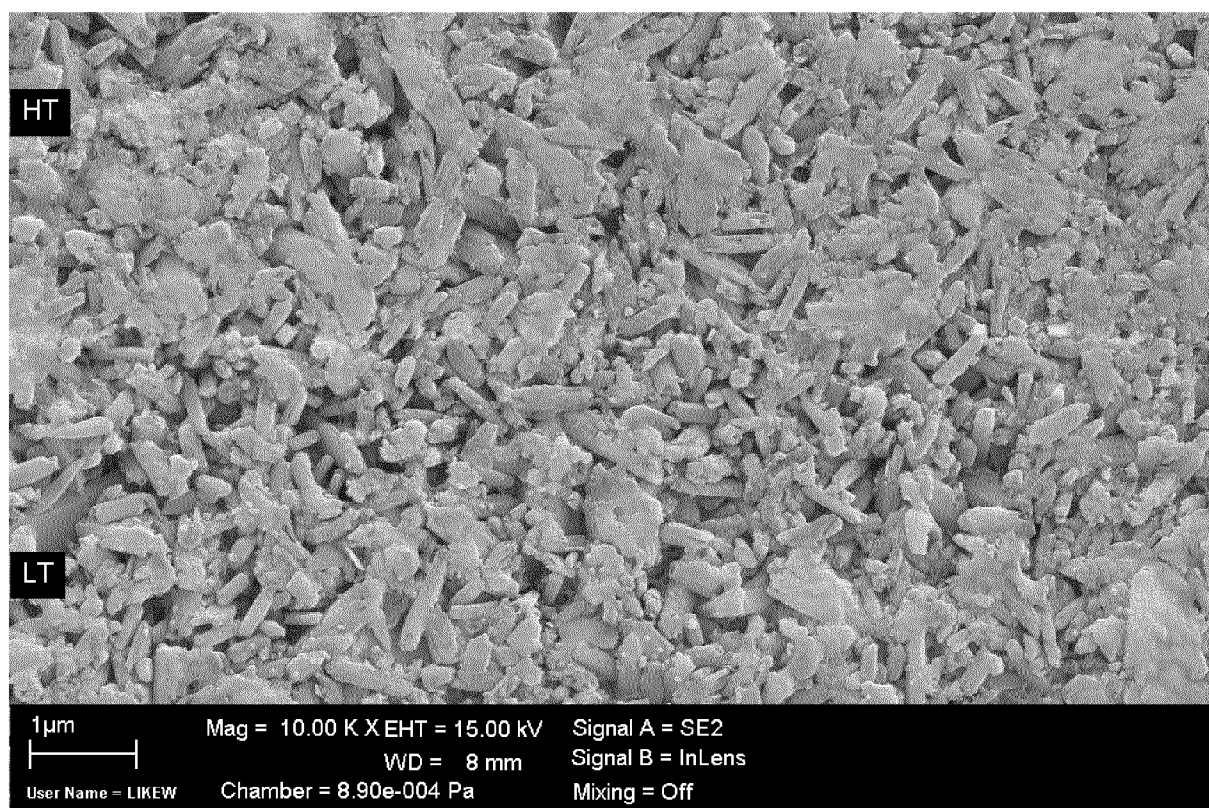
5

Figur 2



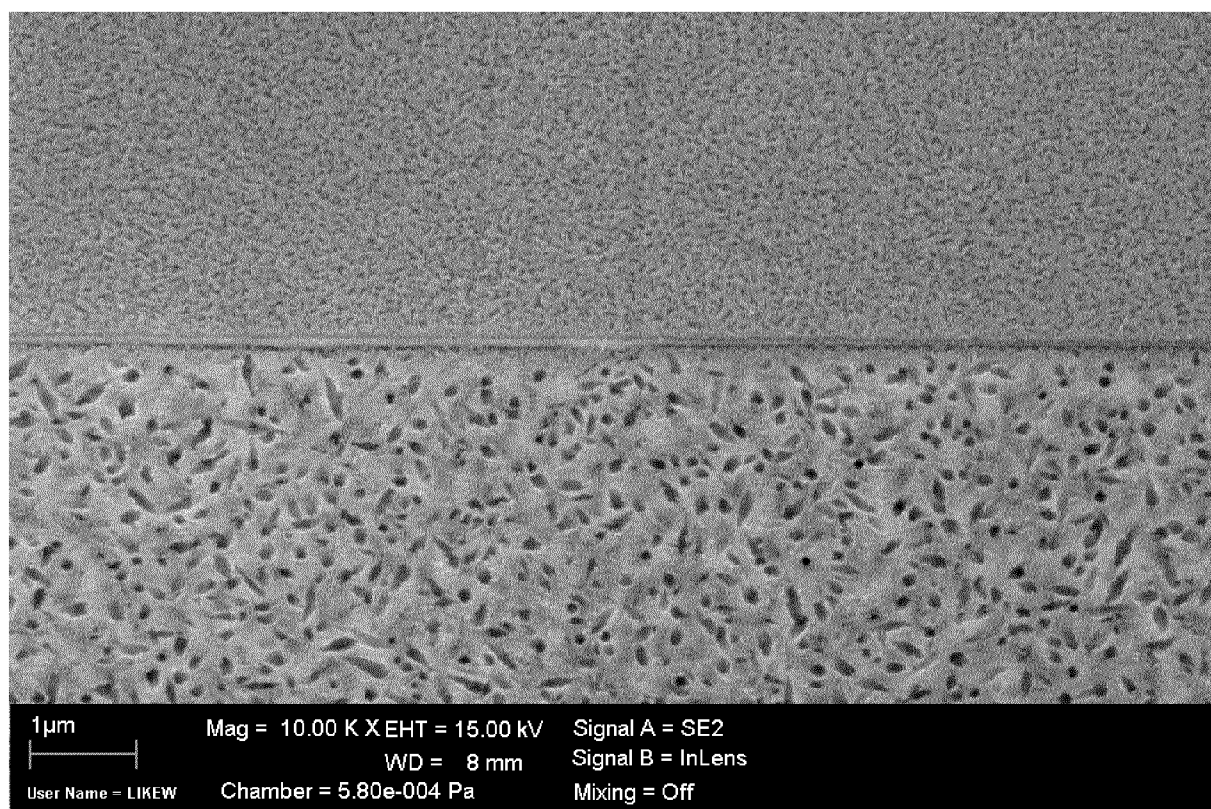
5

Figur 3

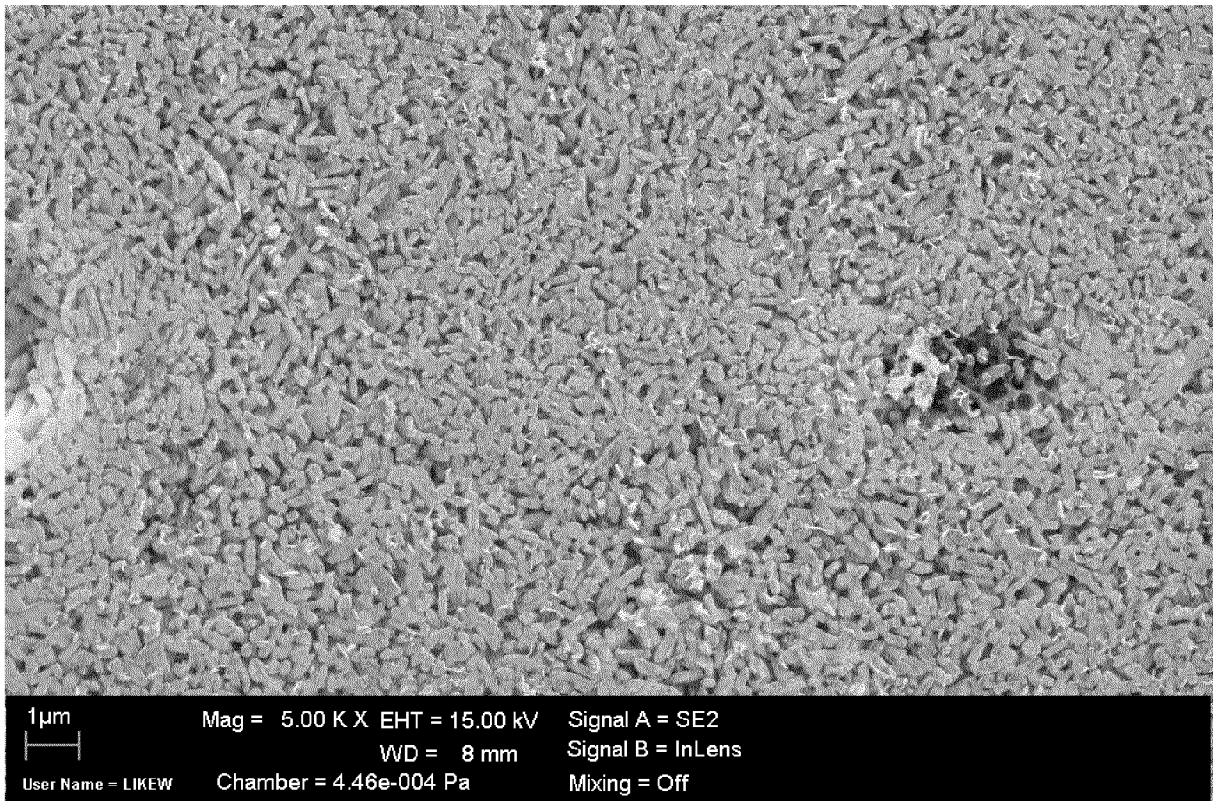


5

Figur 4



Figur 5



5

Figur 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C3/097 C03C10/00 C03C10/04 A61C13/00 A61L27/10 A61K6/027 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C A61C A61L 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>DE 10 2005 028637 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 21 December 2006 (2006-12-21) claim 18 -----</td> <td style="text-align: center;">1-26</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>EP 1 688 397 A1 (IVOCLAR AG [LI]) 9 August 2006 (2006-08-09) claims 15,17 -----</td> <td style="text-align: center;">1-26</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>EP 1 688 398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 9 August 2006 (2006-08-09) claims 15,17 -----</td> <td style="text-align: center;">1-26</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>EP 1 505 041 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 9 February 2005 (2005-02-09) claims 6,13 claim 52 ----- -/-</td> <td style="text-align: center;">1-26</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	DE 10 2005 028637 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 21 December 2006 (2006-12-21) claim 18 -----	1-26	Y	EP 1 688 397 A1 (IVOCLAR AG [LI]) 9 August 2006 (2006-08-09) claims 15,17 -----	1-26	Y	EP 1 688 398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 9 August 2006 (2006-08-09) claims 15,17 -----	1-26	Y	EP 1 505 041 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 9 February 2005 (2005-02-09) claims 6,13 claim 52 ----- -/-	1-26
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	DE 10 2005 028637 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 21 December 2006 (2006-12-21) claim 18 -----	1-26															
Y	EP 1 688 397 A1 (IVOCLAR AG [LI]) 9 August 2006 (2006-08-09) claims 15,17 -----	1-26															
Y	EP 1 688 398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 9 August 2006 (2006-08-09) claims 15,17 -----	1-26															
Y	EP 1 505 041 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 9 February 2005 (2005-02-09) claims 6,13 claim 52 ----- -/-	1-26															
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 29 April 2014		Date of mailing of the international search report 08/05/2014															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Saldamli, Saltuk															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/052470

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/083358 A1 (GIORDANO RUSSELL A [US]) 10 July 2008 (2008-07-10) Background of the invention; page 1 page 1; claim 1 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/052470

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005028637 A1	21-12-2006	NONE	
EP 1688397	A1	09-08-2006	NONE
EP 1688398	A1	09-08-2006	EP 1688398 A1 09-08-2006 EP 2261184 A2 15-12-2010
EP 1505041	A1	09-02-2005	AT 553071 T 15-04-2012 DE 10336913 A1 17-03-2005 DE 202004021964 U1 03-07-2013 DE 202004021965 U1 08-07-2013 EP 1505041 A1 09-02-2005 EP 2269960 A2 05-01-2011 EP 2284133 A2 16-02-2011 EP 2305614 A2 06-04-2011 EP 2479153 A2 25-07-2012 JP 4777625 B2 21-09-2011 JP 2005053776 A 03-03-2005 JP 2010168278 A 05-08-2010 JP 2011016720 A 27-01-2011 US 2005098064 A1 12-05-2005 US 2008120994 A1 29-05-2008 US 2008125303 A1 29-05-2008 US 2009291820 A1 26-11-2009
WO 2008083358	A1	10-07-2008	CA 2674060 A1 10-07-2008 EP 2099381 A1 16-09-2009 US 2011104643 A1 05-05-2011 US 2013062801 A1 14-03-2013 US 2013065200 A1 14-03-2013 US 2013069264 A1 21-03-2013 WO 2008083358 A1 10-07-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C03C3/097 C03C10/00 C03C10/04 A61C13/00 A61L27/10
A61K6/027

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C03C A61C A61L 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2005 028637 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 21. Dezember 2006 (2006-12-21) Anspruch 18	1-26
Y	EP 1 688 397 A1 (IVOCLAR AG [LI]) 9. August 2006 (2006-08-09) Ansprüche 15,17	1-26
Y	EP 1 688 398 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 9. August 2006 (2006-08-09) Ansprüche 15,17	1-26
Y	EP 1 505 041 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 9. Februar 2005 (2005-02-09) Ansprüche 6,13 Anspruch 52	1-26
	-/-	

☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Saldamli, Saltuk

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2008/083358 A1 (GIORDANO RUSSELL A [US]) 10. Juli 2008 (2008-07-10) Background of the invention; Seite 1 Seite 1; Anspruch 1 -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005028637 A1	21-12-2006	KEINE	
EP 1688397	A1	09-08-2006	KEINE
EP 1688398	A1	09-08-2006	EP 1688398 A1 09-08-2006 EP 2261184 A2 15-12-2010
EP 1505041	A1	09-02-2005	AT 553071 T 15-04-2012 DE 10336913 A1 17-03-2005 DE 202004021964 U1 03-07-2013 DE 202004021965 U1 08-07-2013 EP 1505041 A1 09-02-2005 EP 2269960 A2 05-01-2011 EP 2284133 A2 16-02-2011 EP 2305614 A2 06-04-2011 EP 2479153 A2 25-07-2012 JP 4777625 B2 21-09-2011 JP 2005053776 A 03-03-2005 JP 2010168278 A 05-08-2010 JP 2011016720 A 27-01-2011 US 2005098064 A1 12-05-2005 US 2008120994 A1 29-05-2008 US 2008125303 A1 29-05-2008 US 2009291820 A1 26-11-2009
WO 2008083358	A1	10-07-2008	CA 2674060 A1 10-07-2008 EP 2099381 A1 16-09-2009 US 2011104643 A1 05-05-2011 US 2013062801 A1 14-03-2013 US 2013065200 A1 14-03-2013 US 2013069264 A1 21-03-2013 WO 2008083358 A1 10-07-2008