



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0130591
(43) 공개일자 2018년12월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01) C03C 4/00 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C03C 10/0027 (2013.01)
A61C 13/083 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7034373(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년06월22일
심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2013-7011369
원출원일자(국제) 2011년06월22일
심사청구일자 2016년06월01일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년11월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/003091</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/059143
국제공개일자 2012년05월10일</p> <p>(30) 우선권주장
10 2010 050 275.8 2010년11월02일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
프라운호퍼 게젤샤프트 쥘르 뢰르데룽 데어 안겐
반텐 포르슘 에. 베.
독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체
데구덴트 게엠베하
독일연방공화국 테-63457 하나우 볼프강 로덴바허
차우쎄 4
비타 찬파브릭 하. 라우터 게엠베하 & 코.카게
독일연방공화국, 79713 바트 새킹엔, 스피탈가쎄
3</p> <p>(72) 발명자
두어스창, 버나드
독일 97228 로텐도르프, 반호프스트라쎄 11
프로브스트, 요른
독일 97273 쿠르나츠, 알제주르스트라쎄. 18에이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인세림</p> |
|--|--|

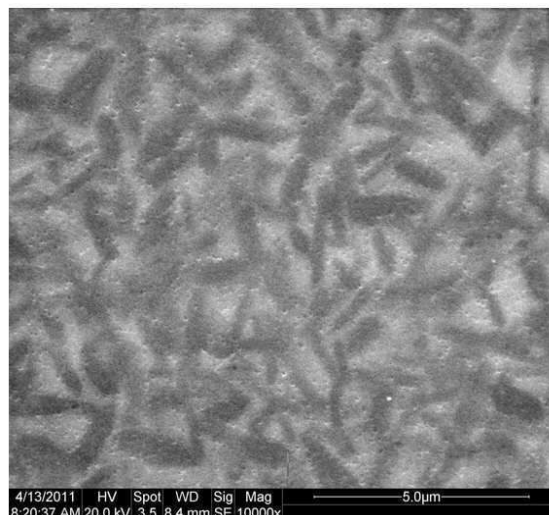
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹의 제조 방법 및 이용

(57) 요약

본 발명은 결정화의 중간 단계에서 간단한 방식으로 기계적으로 처리 가능하며 완전한 결정화 후에 높은 강도, 높은 반투명성 및 화학적으로 안정한 유리 세라믹을 나타내는 리튬 메타실리케이트 시스템(lithium metasilicate system($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Li_2SiO_3))에 기반한 유리 세라믹에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61K 6/0273 (2013.01)

C03C 4/0021 (2013.01)

C03C 4/02 (2013.01)

(72) 발명자

티엘, 노르베르트

독일 79713 바드 제킹엔, 슈바이저브릭 25

고에디커, 미셸

독일 79713 제킹엔, 라인바드스트라췌 4

볼만, 마르쿠스

독일 63571 젤하우젠, 운테르 로드 39

슈저, 우도

독일 63755 알체나우, 론스트라췌 12

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 실리케이트 유리 세라믹으로서,
 50~70 wt-%의 SiO_2 ,
 15~22 wt-%의 Li_2O ,
 10~20 wt-%의 ZrO_2 ,
 0.1~4 wt-%의 K_2O 또는 Na_2O 또는 K_2O 와 Na_2O 의 혼합물,
 0.1~4 wt-%의 Al_2O_3 , 및
 2~8 wt-%의 첨가제로 이루어진 조성물을 포함하며,
 상기 ZrO_2 는 비정질 잔여 유리상에 완전히 또는 광범위하게 남아있는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 2

제1항에 있어서,
 50~64 wt-% SiO_2 ,
 17~20 wt-% Li_2O ,
 10~20 wt-%의 ZrO_2 ,
 1~3 wt-%의 K_2O 또는 Na_2O 또는 K_2O 와 Na_2O 의 혼합물,
 1~3 wt-% Al_2O_3 , 및
 4~6 wt-%의 첨가제로 이루어진 조성물을 가지는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 ZrO_2 는 실질적으로 비정질 구조(amorphous structure)를 가지는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 첨가제는 핵 생성제(nucleation agents), 형광 제제(fluorescent agents), 염료(dyes), 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 5

제4항에 있어서,
 상기 염료는 유리 착색 산화물 또는 착색 안료인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 핵 생성제(nucleation agents)는 인 산화물(phosphorous oxide), 산화 티타늄, 산화 주석, 이들의 혼합물 및 귀금속(noble metals)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 형광 제제(fluorescent agents)는 희토류 원소의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 유리 착색 산화물(glass-colouring oxides)은 철(iron), 티타늄(titanium), 세륨(cerium), 구리(copper), 크롬(chromium), 코발트(cobalt), 니켈(nicke), 망간(manganese), 셀레늄(selenium), 실버(silver), 인듐(indium), 골드(gold), 바나듐(vanadium), 희토류 원소 및 이들의 혼합물의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

착색 안료(coloured pigments)는 도핑된 스핀넬(doped spinels)인 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 첨가제(additives)는 산화 붕소(boron oxide), 불소(fluorine), 산화바륨(barium oxide), 산화스트론튬(strontium oxide), 산화망간(magnesium oxide), 산화아연(zinc oxide), 산화칼슘(calcium oxide), 산화이트륨(yttrium oxide), 산화티타늄(titanium oxide), 산화니오븀(niobium oxide), 산화탄탈륨(tantalum oxide), 산화란타넘(lanthanum oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 실리케이트 유리 세라믹.

청구항 10

리튬 실리케이트 유리 세라믹을 포함하는 치과용 수복제(dental restoration)의 제조 방법으로서,

- 유리 세라믹의 성분을 포함하는 개시 물질(starting material)로 유리를 제공하고,
- 상기 유리를 제1 열처리하여 독점 결정상 또는 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 포함하는 유리 세라믹을 제조하고,
- b)의 상기 유리 세라믹을 제2 열처리하며,

추가 결정화 메타실리케이트는 유리상으로부터 분리되어 주 결정상으로 존재하는, 치과용 수복제(dental restoration)의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

제1 열처리는 1~200분 동안 620~950℃로 이루어지고, 및/또는 제 2 열처리는 5~200분 동안 800~1040℃로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 치과용 수복제(dental restoration)의 제조 방법.

청구항 12

치과용 물질 또는 치과용 물질의 성분으로서 제1항 내지 9항 중 어느 한 항을 따른 리튬 실리케이트 유리 세라믹의 용도.

청구항 13

제1항 내지 9항에 중 어느 한 항에 따른 리튬 실리케이트 유리 세라믹을 포함하는 성형된 치과용 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결정화의 중간 단계에서 간단한 방식으로 기계적으로 처리 가능하며 완전한 결정화 후에 높은 강도, 높은 반투명성 및 화학적으로 안정한 유리 세라믹을 나타내는 리튬 메타실리케이트 시스템(lithium metasilicate system($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Li_2SiO_3))에 기반한 유리 세라믹에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화 리튬-이산화규소 시스템(lithium oxide-silicon dioxide system)에서, 리튬 디실리케이트(lithium disilicate)($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$))-유리 세라믹(glass ceramics)은 학문으로부터 잘 알려져 있으며 몇몇의 특허는 이러한 유리 세라믹 시스템에 기반한다. 예를 들어 EP-B-536 479에는, 자가 유약처리 리튬 디실리케이트 유리 세라믹 객체(self-glazed lithium disilicate glass ceramic objects)가 식기 제조용으로 기재되어 있으며, EP-B-536 572에는 미립자색 유리를 건축 목적의 클래딩 부재로서 그 표면에 산란시킴으로써 사용될 수 있는 리튬 디실리케이트 유리 세라믹이 개시되어 있다.

[0003] 특허받은 리튬 디실리케이트 유리 세라믹의 주요 초점은 치과 적용(dental application)에 있다. 리튬 디실리케이트 시스템은 여기에서 리튬 메타실리케이트 상을 통해 결정화가 이루어지기 때문에 CAD/CAM-처리가능한 유리 세라믹을 제조하는데 매우 적합하다(S. D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass", Ind. Eng. Chem., 45, 115 = 118 (1993) 및 S. D. Stookey: "Photosensitively Opacifiable Glass" US-A-2 684 911 (1954)). 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹(lithium metasilicate glass ceramics)은 중간 단계에서 낮은 강도를 가지므로 CAD/CAM에 의해 즉시 처리될 수 있다(M.-P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass Ceramics" J. Am. Ceram.Soc., 58, No.9-10,385-391(1975) and M.-P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken" (유리 세라믹의 제조 방법) DE-A-24 51 121 (1974)). 제 2 결정화 단계에서 리튬 디실리케이트를 형성하기 위한 후속 변환에 의해서만 높은 강도를 가지는 치과용 물질이 얻어진다.

[0004] 이러한 원리는 CAD/CAM 공정에 의해 유리 세라믹을 기계적으로 쉽게 처리할 수 있는 2 단계의 결정화 공정에서 유리 세라믹을 먼저 생산하고, 이어서 이를 제 2 결정화 단계에서 가공하여 치과용 유리 세라믹을 형성하기 위해 사용된다. 이 방법은 소위 체어 사이드 방법(chair-side method)에 따라 치과 수복물(dental restoration)을 사용하기에 적합하다. 이 방법에서는 CAD/CAM을 사용하여 제1 결정화 단계 후에 개별적으로 조정된 크라운(crown)/온레이(onlay)/인레이(inlay)를 유리 세라믹 블록으로 분쇄한 후, 치과 진료에서 이것을 특수 오븐(special oven)으로 제 2 결정화 단계에 적용하고, 첫 번째 그리고 유일한 환자의 치과 방문에서 직접적으로 사용한다(DE 10 2005 028 637). 또한 적합한 페인트(paints) 또는 레이어 세라믹(layer ceramics)을 고려하면서 압입 공법(pressing method) 또는 후속 특성화 또는 개별화를 통한 기계 가공에서 치과 기술자가 적용할 수도 있다.

발명의 내용

[0005] 이로부터, 본 발명의 목적은 강도 값이 향상되고 반투명성과 내화학성이 향상된 유리 세라믹을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 목적은 청구항 제1항의 특징을 가지는 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹, 청구항 제17항의 특징을 가지는 치과 수복물(dental restoration)의 제조 방법 및 청구항 제20항의 성형된 치과 수복물에 의해 달성된다. 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹은 청구항 제19항에 기재되어 있다. 추가 종속항은 유리한 전개를 나타낸다.

[0007] 본 발명의 범위 내에서 유리 조성물(glass compositions)은 리튬 메타실리케이트로만 또는 주 결정상(> 50%).%)을 가지는 기본 시스템 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 으로 개발되었다. 따라서, 지르코니아(zirconia)는 잔여 유리상의 안정제(stabilizer)로 작용한다.

[0008] 놀랍게도, 훌륭한 강도 값, 탁월한 반투명성 및 우수한 내화학성을 갖는 리튬 메타실리케이트 유리 세라믹이 이

러한 시스템에서 제조될 수 있는 것이 밝혀졌다.

- [0009] 또한, 최대 20중량%의 ZrO_2 가 구조에 큰 영향을 미치지 않고 유리에 혼입될 수 있음을 보여주었다. 모든 예상과 반대로, ZrO_2 은 별도의 결정상으로 결정화되지 않지만 비결정 잔여 유리상에 완전히 또는 광범위하게 남아있다. ZrO_2 의 비율이 높기 때문에, 기계적 또는 화학적 저항성이 비정질 상에서 크게 향상되며, 또한 예를 들어 최종 강도 및 산 용해도(acid solubility)와 같은 전체 치과용 유리 세라믹(결정상(s) 및 잔여 유리상)의 특성을 향상시킨다.
- [0010] 상기 방법은 초기 유리로부터의 2 단계 제조 공정에 적합하며, 양호한 CAD / CAM 처리를 가능하게하는 제1 가공 단계에서 실시되는 메타 규산 리튬의 부분 결정화가 적합하다. 제2 가공 단계에서, 결정상 비율(1차 리튬 메타실리케이트)의 증가가 일어나고, 이것은 높은 강도 값을 유도한다. 리튬 메타실리케이트 시스템의 놀라운 정도로 높은 강도의 가장 중요한 원인은 높은 산화지르코늄(zirconium oxide) 비율(> 8 MA) 때문이라고 볼 수 있다.
- [0011] 높은 반투명성은 유리 세라믹의 낮은 결정 크기를 통해 보장된다. 또한, 유리상의 높은 산화 지르코늄 비율과 리튬디실리케이트-유리-세라믹(리튬디실리케이트 = 리튬메타실리케이트 + SiO_2)에 비해 잔여 유리상의 SiO_2 의 함량이 높기 때문에, 우수한 화학적 안정성이 보장된다.
- [0012] 본 발명에 따라, 하기 조성물을 가지는 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹이 제공된다:
- [0014] 50~70 wt-%의 SiO_2 ,
- [0015] 15~22 wt-%의 Li_2O ,
- [0016] 10~20 wt-%의 ZrO_2 ,
- [0017] 0.1~4 wt-%의 K_2O 또는 Na_2O 또는 K_2O 와 Na_2O 의 혼합물,
- [0018] 0.1~4 wt-%의 Al_2O_3 , 및
- [0019] 2~8 wt-%의 첨가제.
- [0021] 더 바람직한 구체예에서, 유리 또는 유리 세라믹은 다음의 조성물을 가진다:
- [0022] 50~64 wt-%의 SiO_2 ,
- [0023] 17~20 wt-%의 Li_2O ,
- [0024] 10~20 wt-%의 ZrO_2 ,
- [0025] 1~3 wt-%의 K_2O 또는 Na_2O 또는 K_2O 와 Na_2O 의 혼합물,
- [0026] 1~3 wt-%의 Al_2O_3 , 및
- [0027] 4~6 wt-%의 첨가제.
- [0029] 바람직하게 안정제는 ZrO_2 이다. 바람직하게 안정제는 필수적으로 비정질 상태(amorphous state)로 존재한다.
- [0030] 유리 또는 유리 세라믹은 핵 생성제(nucleation agent), 형광제제(fluorescent agents), 염료(dyes), 특히 유리 착색 산화물(glass-colouring oxides), 착색 안료(coloured pigments) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 성분을 포함할 수 있다.
- [0031] 모든 유리 및 유리 세라믹에 대해 일부 성분은 몇가지 특성에 영향을 미친다. 예를 들어, 티타니아(titania)는 핵 생성제 및 착색제(colouring agent)로 작용할 수 있다. 대부분의 희토류 금속 산화물은 색상 또는 형광에 영향을 미친다. 일부 성분은 동시에 비정질이 될 수 있으며, 결정상에 통합되어 자체 결정상을 형성할 수 있다.

- [0032] 핵 생성제는 바람직하게 1~10 wt-%, 더 바람직하게 2~8 wt-% 및 매우 바람직하게 4~8wt-%의, 바람직하게 인 산화물(phosphorous oxide), 산화 티타늄, 산화 주석, 이들의 혼합물 및 귀금속(noble metals)으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0033] 형광 제제는 바람직하게 0.1~5 wt-%, 더 바람직하게 0.5~4 wt-% 및 매우 바람직하게 1~3 wt-%의, 바람직하게 네오디뮴(neodymium), 프라세오디뮴(praseodymium), 사마륨(samarium), 에르븀(erbium) 및 유로퓸(europium) 및 이들의 혼합물로서 비스무트(bismuth), 희토류 원소의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0034] 유리 착색 산화물(glass colouring oxides)은 바람직하게 0.1~6wt-%, 더 바람직하게 0.5~5wt-% 및 매우 바람직하게 1~4wt-%의, 바람직하게 네오디뮴(neodymium), 프라세오디뮴(praseodymium), 사마륨(samarium), 유로퓸(europium), 테르븀(terbium), 디스프로슘(dysprosium), 홀뮴(holmium), 에르븀(erbium), 이트륨(yttrium) 및 이들의 화합물로서 철(iron), 티타늄(titanium), 세륨(cerium), 구리(copper), 크롬(chromium), 코발트(cobalt), 니켈(nicke), 망간(manganese), 셀레늄(selenium), 실버(silver), 인듐(indium), 골드(gold), 바나듐(vanadium), 희토류 원소의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0035] 착색 안료는 바람직하게 0.1~6wt-%, 더 바람직하게 0.5~5wt-% 및 매우 바람직하게 1~4wt-%로 이루어진 스핀넬(spinel)을 도핑(doped)할 수 있다.
- [0036] 추가 첨가제는 바람직하게 0.1~5wt-%로 이루어진, 바람직하게 산화 붕소(boron oxide), 인 산화물(phosphorus oxide), 불소(fluorine), 산화나트륨(sodium oxide), 산화바륨(barium oxide), 산화스트론튬(strontium oxide), 산화망간(magnesium oxide), 산화 아연(zinc oxide), 산화 칼슘(calcium oxide), 산화이트륨(yttrium oxide), 산화티타늄(titanium oxide), 산화니오븀(niobium oxide), 산화탄탈륨(tantalum oxide), 산화란타넘(lanthanum oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 상기 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹을 제조하는 방법 및 상기 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹을 포함하는 치과용 수복재를 제조하는 방법이 또한 제공된다:
- [0038] a) 유리 세라믹의 성분을 포함하는 출발 물질로서 유리를 제공하고,
- [0039] b) 상기 유리를 제1 열처리하여 독점 또는 주 결정상으로서 리튬 메타실리케이트를 포함하는 유리 세라믹을 제조하고,
- [0040] c) b)의 상기 유리 세라믹을 제2 열처리하여 추가 결정화 메타실리케이트(metasilicate)가 유리상으로부터 분리된다. 리튬 메타실리케이트(lithium metasilicate)는 주 결정상으로 존재한다.
- [0041] 따라서 제1 열처리는 1~200분 동안 620~950℃의 온도에서 이루어진다. 10~60분 동안 650~750℃의 온도에서 제1 열처리가 이루어지는 것은 특히 바람직하다.
- [0042] 리튬 메타실리케이트의 추가 결정화는 바람직하게 5~200분 동안 800~1040℃의 온도로 이루어지며, 특히 바람직하게 5~30분 동안 800~870℃의 온도로 이루어진다.
- [0043] 본 발명에 따른 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹은 치과용 물질 또는 치과용 물질 성분으로 사용된다.
- [0044] 또한, 본 발명에 따르면, 앞서 기술된 리튬 실리케이트 유리 또는 리튬 실리케이트 유리 세라믹을 포함하는 성형된 치과용 제품(dental product)이 제공된다. 따라서 성형된 치과용 제품은 특히 인레이(inlay), 온레이(onlay), 브릿지(bridge), 어버트먼트(abutment), 페이스িং(facing), 베니어(veneer), 패시트(facet), 크라운(crown), 부분 크라운, 프레임워크(framework) 또는 코핑(coping)의 형상으로 존재한다.
- [0045] 다음의 조성물을 가지는 리튬 실리케이트 유리 또는 유리 세라믹은 본 발명의 추가 양상에 있다 :

표 1

조성물 1

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%

K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15wt-%

표 2

조성물 2

SiO ₂	50~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 3

조성물 3

SiO ₂	55~60 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 4

조성물 4

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	15~22 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 5

조성물 5

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	17~20 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 6

조성물 6

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	8~20 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 7

조성물 7

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	10~15 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 8

조성물 8

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0.1~5 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 9

조성물 9

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	1~3 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 10

[0055]

조성물 10

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0.1~5 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 11

[0056]

조성물 11

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	1~3 wt-%
첨가제	0~15 wt-%

표 12

[0057]

조성물 12

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	1~10 wt-%

표 13

[0058]

조성물 13

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	2~8 wt-%

표 14

[0059]

조성물 14

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%

ZrO ₂	5~30 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	4~6 wt-%

표 15

조성물 15

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 16

조성물 16

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	2~8 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~7 wt-%

표 17

조성물 17

SiO ₂	50~75 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	4~6 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~9 wt-%

표 18

조성물 18

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%

ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 19

조성물 19

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	15~22 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 20

조성물 20

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	17~20 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 21

조성물 21

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	8~20 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 22

[0067]

조성물 22

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	8~15 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 23

[0068]

조성물 23

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	5~30 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0.1~5 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 24

[0069]

조성물 24

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	8~20 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	1~3 wt-%
K ₂ O	0~8 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 25

[0070]

조성물 25

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	8~20 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	0.1~5 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

표 26

조성물 26

SiO ₂	55~64 wt-%
Li ₂ O	10~25 wt-%
ZrO ₂	8~20 wt-%
P ₂ O ₅	1~10 wt-%
Al ₂ O ₃	0~8 wt-%
K ₂ O	1~3 wt-%
첨가제	0~5 wt-%

도면의 간단한 설명

본 출원에 따른 대상은 상기 대상을 이러한 변형으로 제한하지 않고 이하의 도면 및 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하고자 한다.

도 1은 이전 기술에서 알려진 유리 세라믹의 주사 전자 현미경(Scanning Electron microscope; SEM) 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 유리 세라믹의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 3은 저함량의 안정제를 가지는 유리 세라믹의 주사 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

도면에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 유리 세라믹(glass ceramic)은 도 1의 종래 기술의 유리 세라믹과 같이 더 높은 반투명성을 가져오는 훨씬 양호한 결과를 나타낸다.

도 3의 유리 세라믹은 보다 적은 양의 안정제(4 wt-%)를 가지며, 치과 분야에서 바람직하지 않은 불투명한 세라믹(dental field)을 생성하는 안정제(ZrO₂)의 다수의 백색 반점(white spots)을 나타낸다.

실시예 1

하기의 표 27에서, 치과용으로 산화 지르코늄을 함유하는 메타 규산염 유리 세라믹을 제조할 수 있는 예가 제시되어있다.

표 27

(중량%의 데이터)

	G1	G2	G3	G4	G5	G6
SiO ₂	63.5	63.5	59.0	59.0	63.5	63.5
Li ₂ O	12.9	13.9	18.0	19.0	12.9	12.9
ZrO ₂	10.0	9.0	12.0	12.0	12.3	11.0
Al ₂ O ₃	4.7	5.1	4.5	4.5	3.9	4.4
P ₂ O ₅	4.5	4.5	3.5	3.5	3.7	4.2
K ₂ O	4.4	4.0	3.0	2.0	3.6	4.0

유리를 1,500℃에서 녹인 후, 금형(metal moulds)에 부어 블록(blocks)을 만들었다. 블록은 560℃의 오븐에서 응력이 제거(stress-relieved) 되었으며, 천천히 냉각되었다. 다양한 특성화 공정을 위해, 유리 블록(glass blocks)을 분할하고 제1 결정화 처리하였다. 이러한 목적을 위해, 유리를 600~750℃로 10~120분 동안 저장하였다. 그 결과, 150~220MPa의 강도 값을 가지는 유리 세라믹이 제조되었다. 따라서 리튬 메타실리케이트(lithium

metasilicate)만 결정상으로 확립되었다. 이 상태에서, CAD/CAM 방법을 통해 매우 쉽게 처리할 수 있다. 800~950℃에서 3~15분 동안 두 번째의 짧은 결정화가 이루어지면, 결정화는 계속되며 강도는 300MPa에서 450MPa로 증가한다. 리튬 메타실리케이트 상 이외에, 산화지르코늄 함유 보조 결정상이 제조될 수 있다. 또한, 리튬 디실리케이트로 리튬 메타실리케이트의 작은 전환이 가능하다. 명백한 주 결정상은 리튬 메타실리케이트로 남아 있다. 표 28에서, 각각의 유리의 결정화 조건 및 생성된 결정상 및 강도 값이 표시된다.

표 28

유리	G1	G2	G3	G4	G5	G6
1. 결정화	680℃ 10분	700℃ 40분	690℃ 120분	620℃ 120분	680℃ 20분	700℃ 20분
2. 결정화	820℃ 15분	850℃ 10분	870℃ 10분	880℃ 15분	830℃ 15분	830℃ 10분
결정상 -주요상(>80%) -보조상(<20%)	메타실리 케이트-	메타실리 케이트-	ZrO ₂ 를 함유하 는 메타실리 케이트	ZrO ₂ 를 함유하 는 메타실리케 이트	메타실리케이트 디실리케이트	메타실리케이트 디실리케이트
투과성	홀륭함	홀륭함	매우 좋음	매우 좋음	매우 좋음	매우 좋음
3점 휨 강도 (bending strength)	322MPa	418MPa	430MPa	323MPa	403MPa	402MPa

실시예 2

표 29에서, 상이한 안정제에 대한 예로서 주어진 고정된 조성물이 언급되어 있으며, 이를 통해 치과 분야에서 안정제를 많이 함유한 메타실리케이트 유리 세라믹을 제조할 수 있다.

표 29

	중량%
SiO ₂	60.0
Li ₂ O	19.0
P ₂ O ₅	6.0
Al ₂ O ₃	2.0
K ₂ O	2.0
CeO ₂	1.0
안정제 ZrO ₂	10.0

유리를 1,500℃에서 녹인 후, 금형(metal moulds)에 부어 블록을 만들었다. 블록은 560℃의 오븐에서 응력이 제거(stress-relieved) 되었으며, 천천히 냉각되었다. 다양한 특성화 공정을 위하여, 다양한 특성화 공정을 위해, 유리 블록(glass blocks)을 분할하고 제1 결정화 처리하였다. 이러한 목적을 위해, 유리를 600~750℃로 10~120분 동안 저장하였다. 그 결과, 150~220MPa의 강도 값을 가지는 유리 세라믹이 제조되었다. 따라서 리튬 메타실리케이트만 결정상으로 확립되었다. 이 상태에서, CAD/CAM 방법을 통해 매우 쉽게 처리할 수 있다. 800~950℃에서 3~15분 동안 두 번째의 짧은 결정화가 이루어지면, 결정화는 계속되며 강도는 300MPa에서 450MPa로 증가한다. 리튬 메타실리케이트 상 이외에, 산화지르코늄 함유 보조 결정상이 제조될 수 있다. 또한, 리튬 디실리케이트로 리튬 메타실리케이트의 작은 변환이 가능하다. 명백한 주 결정상은 리튬 메타실리케이트로

남아있다.

[0085] 표 31에서, 각각의 유리의 결정화 조건 및 생성된 결정상 및 강도 값이 표시된다.

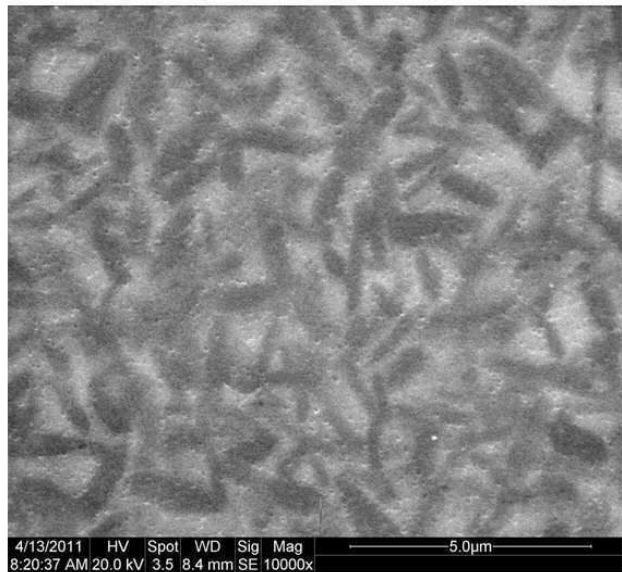
표 31

[0086]

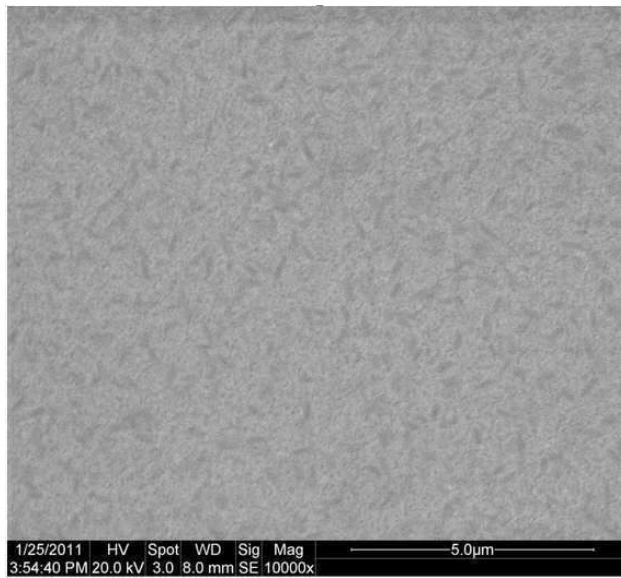
	S1	S2	S3	S4	S5
결정화 1	620℃/60분	540℃/60분	615℃/60분	620℃/60분	620℃/60분
결정화 2	850℃/8 분	820℃/8 분	800℃/8 분	820℃/8 분	820℃/8 분
결정상	리-메타실리케이트(Li-metasilicate, (리-디실리케이트(Li-disilicate), 리-포스페이트(Li-phosphate)))				
투과성	홀름합	매우 좋음	매우 좋음	홀름합	좋음
3-점 휨 강도	418 MPa	341 MPa	325 MPa	363 MPa	358 MPa

도면

도면1



도면2



도면3

