



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103476723 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201280019087. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 04. 20

C03C 3/083 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C03C 10/12 (2006. 01)

11003315. 6 2011. 04. 20 EP

A61K 6/027 (2006. 01)

C03C 23/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 10. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2012/001709 2012. 04. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02012/143137 EN 2012. 10. 26

(71) 申请人 斯特劳曼控股公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 M. 博祖奇 - 拉茨卡

K. 乔勒瓦 - 科瓦斯卡 K. 拉茨卡

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司 72001

代理人 韦欣华 杨思捷

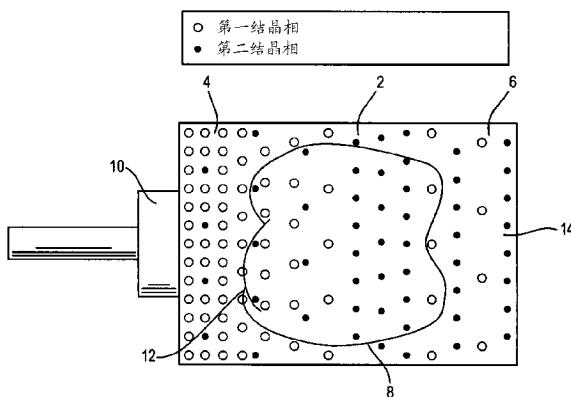
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

制备玻璃 - 陶瓷体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备玻璃 - 陶瓷体的方法，其包括步骤：提供基础玻璃体和对该基础玻璃体进行热处理，由此形成嵌在玻璃基质中的结晶相。根据本发明，该基础玻璃体是由包含以下组分的组合物制成的：基于该组合物总重量，65-72wt%的 SiO_2 ，至少10.1wt%的 Li_2O 和至少10.1wt%的 Al_2O_3 ， Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为1:1-1.5:1。该热处理包括成核步骤，随后是在不同温度的几个结晶步骤，由此形成至少两个不同的结晶相。



1. 一种制备玻璃 - 陶瓷体的方法, 其包括步骤 : 提供基础玻璃体和对所述基础玻璃体进行热处理, 由此形成嵌在玻璃基质中的结晶相,

其中所述基础玻璃体是由包含以下组分的组合物制成的 : 基于所述组合物的总重量, 65-72wt% 的 SiO₂, 至少 10.1wt% 的 Li₂O 和至少 10.1wt% 的 Al₂O₃, Li₂O 与 Al₂O₃ 的比例为 1 : 1-1.5 : 1, 并且所述热处理包括成核步骤, 随后是在第一温度范围的第一结晶步骤和在不同于所述第一温度范围的第二温度范围的第二结晶步骤, 由此形成至少两种不同的结晶相。

2. 根据权利要求 1 的制备玻璃 - 陶瓷体的方法, 其中对所述玻璃体的第一区域进行第一结晶步骤和对所述玻璃体的不同于所述第一区域的第二区域进行第二结晶步骤, 使得第一结晶相的比例在第一区域中高于第二区域和第二结晶相的比例在第二区域中高于第一区域。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中借助于激光辐射、电磁辐射和 / 或加热基座将所述区域加热到各自的温度范围。

4. 根据前述任一项权利要求的方法, 其中所述第一温度范围为 620-820℃, 和所述第二温度范围从 825℃ 开始。

5. 玻璃组合物, 基于组合物的总重量其包含 65-72wt% 的 SiO₂, 至少 10.1wt% 的 Li₂O 和至少 10.1wt% 的 Al₂O₃, Li₂O 与 Al₂O₃ 的比例为 1 : 1-1.5 : 1。

6. 根据权利要求 5 的玻璃组合物, 其包含最多 15wt% 的 Li₂O 和 / 或最多 15wt% 的 Al₂O₃。

7. 根据权利要求 5-6 任一项的玻璃组合物, 基于组合物的总重量其进一步包含 0-2wt% 的 K₂O, 1-4wt% 的 Na₂O, 0-1.5wt% 的 CaO, 0-1.0wt% 的 MgO, 0-1.5wt% 的 B₂O₃, 0-1.5wt% 的 CeO₂, 1-5wt% 的 P₂O₅, 0-3wt% 的 CaF₂, 0-2.0wt% 的 AlF₃, 0-1.0wt% 的 Ag, 0-5wt% 的 ZrO₂ 和 0-4wt% 的 TiO₂。

8. 根据权利要求 5-6 任一项的玻璃组合物, 其进一步包含 0-2wt% 的 K₂O, 最多 4wt% 的 Na₂O, 0-1.5wt% 的 CaO, 0-1.5wt% 的 CeO₂, 1-5wt% 的 P₂O₅, 0-0.5wt% 的 V₂O₅, 0-1wt% 的 Ag 和 0-1wt% 的 ZrO₂, 所述组合物不含 TiO₂、Cu₂O、BaO、Sb₂O₃、Nb₂O₅、MgO、La₂O₃ 和 SnO₂。

9. 根据权利要求 5-6 任一项的玻璃组合物, 除了 SiO₂, Li₂O 和 Al₂O₃ 之外, 其主要包含 0-2wt% 的 K₂O, 最多 4wt% 的 Na₂O, 0-1.5wt% 的 CaO, 0-1.5wt% 的 CeO₂, 1-5wt% 的 P₂O₅, 0-0.05wt% 的 V₂O₅, 0-1wt% 的 Ag 和 0-1wt% 的 ZrO₂。

10. 玻璃 - 陶瓷体, 其包含选自以下的至少两个结晶相 :Li₂SiO₃、Li₂Si₂O₅、LiAlSi₂O₆、LiAlSiO₄、LiAlSi₃O₈、LiAlSi₄O₁₀ 和 Li₃PO₄。

11. 根据权利要求 10 的玻璃 - 陶瓷体, 其包含

a) Li₂Si₂O₅ 第一结晶相, 和

b) 选自 LiAlSi₂O₆、LiAlSiO₄、LiAlSi₃O₈ 和 LiAlSi₄O₁₀ 的第二结晶相。

12. 根据权利要求 11 的玻璃 - 陶瓷体, 其包含第一区域和不同于所述第一区域的第二区域, 其中在所述第一区域中所述第一结晶相的比例高于第二区域, 和在第二区域中所述第二结晶相的比例高于第一区域。

13. 根据权利要求 12 的玻璃 - 陶瓷体, 其中所述第一结晶相和第二结晶相从区域到区域逐渐变化。

14. 根据权利要求 12-13 任一项的玻璃 - 陶瓷体, 所述玻璃 - 陶瓷体呈牙齿修复物的形式, 其具有对应于天然牙齿的各个区域的牙釉质区域和牙本质区域, 并且所述第一区域布

置在所述牙釉质区域中和所述第二区域布置在所述牙本质区域中。

15. 根据权利要求 10-14 任一项的玻璃 - 陶瓷体的用途，其用于牙齿修复物。

制备玻璃 - 陶瓷体的方法

[0001] 本发明涉及一种制备玻璃 - 陶瓷体的方法,用于所述方法的玻璃组合物,可通过所述方法获得的玻璃 - 陶瓷体以及所述玻璃 - 陶瓷体用于牙齿修复物的用途。

[0002] 玻璃 - 陶瓷材料包含无定形(玻璃)相和嵌在该无定形相中的一个或多个结晶(陶瓷)相。由于无定形和结晶相的同时存在,玻璃 - 陶瓷具有玻璃和陶瓷二者的许多性能。它们被用于许多不同的技术领域,例如作为炉灶面、炊具和烘焙用具,作为用于磁盘的基片或作为用于数字投影仪的高性能反射器。

[0003] 玻璃 - 陶瓷在修复牙科学领域是特别令人感兴趣的,在该领域表达了对在功能性和外观方面将表现得恰如它们的天然对应物一样的假体的需要。

[0004] 惯例上,牙齿修复物根据“烤瓷熔附金属”(PFM)方法来制备,其中将载体金属框架与构成了假体颜色的陶瓷材料镶面层结合使用。根据这种方法制备修复物意味着诸多的制造步骤,因此是费力的。

[0005] PFM方法已经通过用非金属无机框架替代金属框架而获得了进一步的发展。就这一点而言,已经提出了填充有氧化铝颗粒的长石质玻璃。进一步的开发已经导致用不透明的陶瓷框架代替该氧化铝增强的玻璃。

[0006] 牙冠和牙桥目前大部分是通过CAD/CAM工艺来制造的,其日益获得重视。该制作方法包含两个决定性阶段:修复物的计算机辅助设计和它的计算机辅助研磨。在研磨阶段,将修复物从坯料中机加工出来。

[0007] DE-A-19750794已经提出了一种制备适于用作牙齿产品的二硅酸锂产品的方法。该方法的目标是产品的高化学稳定性、高半透明性和良好的机械性能。但是,由于所获得的高强度和韧度,所述材料的机加工导致了非常高的机加工工具磨损和非常长的加工时间。此外,当它们的厚度落入仅仅几百微米的范围内时,根据这种技术制备的修复物仅显示出差的强度。

[0008] US-B-7452836涉及一种提供玻璃 - 陶瓷的方法,该玻璃 - 陶瓷具有亚稳定的偏硅酸锂(Li_2SiO_3)作为主结晶相。这种偏硅酸锂玻璃 - 陶瓷的机械性能允许它容易地机加工成甚至复杂的牙齿修复物形状,而不过度磨损工具。它可以通过进一步热处理转化成具有非常好的机械性能和半透明性的二硅酸锂玻璃 - 陶瓷。

[0009] 虽然US-B-7452836能够实现具有抗弯强度(其可能足以用于前面的多个失去的牙齿的修复(例如3单元桥))的材料,但是它的强度对于后面的桥或大的修复物来说仍显不足。

[0010] 目标不仅仅在于改进机械性能,而且还在高度的美学外观,具有模拟天然牙齿结构的内部结构的材料将是非常期望的。

[0011] 天然牙齿由负载在较少矿化的、回弹性更大的和关键的硬组织牙本质上的硬的、惰性的和非细胞的牙釉质组成。因为它特别高的矿物含量,牙釉质是脆的组织,如果没有该回弹性更大的牙本质的支撑,其无法承受咀嚼力而不破裂。

[0012] 牙釉质和牙本质的差异不仅在于它们的机械性能,即,它们的压缩强度、弹性模量和热膨胀系数,而且在于它们的外观。牙釉质是半透明的且颜色从浅黄色到灰白色变化,而

牙本质是黄色的。在天然牙齿中,牙釉质的厚度从最大约 2.5mm 到其一部分变化。这种变化影响了牙齿的外观,因为下面的牙本质透过较薄的牙釉质区域可见,但它朝着较厚的区域逐渐隐去。

[0013] 总之,天然牙齿因此具有不同于 US-B-7452835 的玻璃 - 陶瓷 (其中晶体在整个体积中生长,而没有任何的空间次序) 的不均匀的结构。与天然牙齿相反 (其在不同的部分 (无论是在牙本质还是在牙釉质部分) 表现出不同的组成和结构,而由根据 US-B-7452835 的材料制成的修复物在材料构成方面是均匀的,并且不象天然对应物那样包含不同构造的区域。因此不能通过根据 US-B-7452835 的材料来完美地模拟天然牙齿。

[0014] 但是,用于单个牙齿替换 (牙冠) 和用于被修整过的天然牙齿支撑的由两个或更多个牙冠构成的假体 (桥) 的生物相容性的、高度美观和坚固的材料 (具有模拟天然牙齿的内部结构) 在牙科修复中是极其重要的。此外,随着更多的牙齿实验室采用 CAD/CAM 装置,可以预期实验室产生的 CAD/CAM 假体在未来几十年将显著增加。这种发展造成了对用于以可承受的成本上制作修复物 (即, CAD/CAM 机加工) 的材料的额外要求。

[0015] US-B-5939211 中公开了一种由包含至少一个高耐磨层、至少一个高抗弯强度层和至少一个低硬度和强度层的坯料来制造假体的方法。在该修复物研磨过程中,以这样的方式进行材料去除使得具有高强度的层构成增强结构。

[0016] 基于所谓的功能梯度材料可导致改进的耐接触损坏性的发现,US2008/0213727 提出了一种提供功能梯度材料的方法,其包括用玻璃渗透顶部和底部陶瓷表面。所形成的结构包含外 (美观的) 表面残留玻璃层、梯度玻璃 - 陶瓷层和致密的内部陶瓷。

[0017] 此外,W02010/010082 目标是模拟天然牙齿中的颜色梯度的材料,并且涉及形态稳定的材料,其包含第一组分和第二组分,该第二组分具有与第一组分不同的着色,并且位于该第一组分中,使得组分间的界面呈现空间弯曲的表面。

[0018] 特别是对于 US-B-5939211 和 W02010/010082,物理上不同的组分层和由此不同组分间的界面的存在会影响该牙齿修复物的整体稳定性。另外,根据这些文献的方法相对费力。

[0019] 根据 US2008/0213727 的技术仅允许形成非常小的厚度的梯度。另外,该梯度被限制于材料的表面区域;但是,在远离表面的材料主体中形成梯度根据 US2008/0213727 是不可能的。

[0020] 通常,非常令人期望的是提供玻璃 - 陶瓷体,其可以以简单和直接的方式使其性能适应实际需要。

[0021] 特别是为了实现具有高度美观性和优异的机械性能二者的牙齿修复物,这样的玻璃 - 陶瓷体将是令人期望的,对于其而言,在同一个玻璃 - 陶瓷体的不同区域能够获得不同的机械和光学性能。

[0022] 更具体地和考虑到 US2008/0213727 的缺陷,这样的玻璃 - 陶瓷体将是令人期望的,其包含以渐变方式从一个区域到另一个区域变化的并且不局部限于该材料的特定区域的不同的结晶相,由此能够模拟天然牙齿的结构。

[0023] 本发明的目标因此是以简单和直接的方式来提供这样的玻璃 - 陶瓷体。

[0024] 该目标是根据独立权利要求 1、5 和 10 的主题来实现的。优选实施方案在从属权利要求中给出。

[0025] 根据第一方面,本发明涉及一种制备玻璃 - 陶瓷体的方法,其包括步骤:提供基础玻璃体和对该基础玻璃体进行热处理,由此形成嵌在玻璃基质中的结晶相。

[0026] 根据本发明的方法,该基础玻璃体是由包含以下组分的组合物制成的:基于该组合物的总重量,65-72wt%的 SiO_2 ,至少10.1wt%的 Li_2O 和至少10.1wt%的 Al_2O_3 。优选 Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为至少1:1,更优选为约3:2。

[0027] 根据一种具体实施方案, Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为1:1-1.5:1。

[0028] 该热处理包括成核步骤,随后是在第一温度范围的第一结晶步骤和在不同于第一温度范围的第二温度范围的第二结晶步骤。由此形成至少两种彼此不同的结晶相。

[0029] 已经令人惊讶的发现通过热处理本发明的玻璃体,不仅能够形成不同的结晶相,而且还能控制结晶相的类型以及它们的比例并由此适应实际需要。

[0030] 具体地,可以通过以聚焦方式来施加结晶步骤所需的热来单独或一起形成不同的结晶相。由此,在同一个体中的不同区域可形成不同的结晶相。

[0031] 因此,本发明允许实现结构化的玻璃 - 陶瓷体,即,具有随区域而不同的结晶相的玻璃 - 陶瓷体。就这一点而言,本发明进一步允许实现以渐变方式从一个区域到另一区域变化的不同的结晶相。这具有重要意义,特别是对于该玻璃 - 陶瓷体的机械和光学特性,尤其是考虑到该玻璃 - 陶瓷体用于牙齿修复物的用途,如下面将要详细讨论的。

[0032] 如所述,根据本发明的方法的热处理包括在结晶步骤之前的成核步骤。通过该成核步骤形成了晶核。对于该成核步骤来说,将基础玻璃体,即,“起始玻璃”,加热到500°C-570°C的温度(其稍高于玻璃化转变温度),和保持高至3小时的停留时间。在该处理后,该成核的玻璃没有表现出与起始玻璃在外观上的任何显著差异。在该成核步骤后,将该成核的玻璃体加热到更高的温度,并且在特定温度再次保持停留(结晶步骤)。此处理导致了该玻璃体的机械性能和外观二者中的不同。

[0033] 总之,本发明的方法由此包括在第一温度范围的成核步骤,在其后没有观察到该基础玻璃体在机械性能和外观上的明显差异,随后是至少两个结晶步骤,每个的温度范围都高于成核步骤的温度,所述结晶步骤导致了至少两个不同的结晶相的形成,并由此导致了具有不同于该基础玻璃体的机械性能和外观的玻璃 - 陶瓷体。

[0034] 因此,该结晶步骤与成核步骤的不同之处在于它们是在较高温度进行的和它们伴随着材料的机械性能和外观二者的变化。

[0035] 本发明的热处理包括两个结晶步骤,其不同于涉及用于牙齿修复物的饰面陶瓷的DE102007011337中所述的热处理,后者的方法仅仅包括一个结晶步骤。这同样适于WO00/34196,其涉及可用于制作单和多单元牙齿修复物的玻璃 - 陶瓷,并且其描述了仅仅包括在成核步骤之后的一个晶体生长步骤的制造方法。同样,US6514890描述了一种方法,其包括在成核步骤之后的单个结晶步骤,所述文献因此不同于本发明,而不管其使用了不同的玻璃组合物的事实。

[0036] 具体地,对于成核步骤,将该基础玻璃体加热到500°C-570°C,更具体地530°C-570°C范围内的温度,随后是选自620°C-680°C,800°C-820°C和825°C-830°C的范围的至少两个结晶步骤,这取决于打算形成的期望的结晶相和它们相对于彼此和相对于无定形相的比例。这些步骤中的任何一个的持续时间典型地在30分钟-10小时的范围内变化,这也取决于打算形成的期望的结晶相和它们的比例。

[0037] 应当理解除了上述的第一和第二结晶步骤之外,本发明的方法还可以包含一个或多个结晶步骤,其导致有三个或更多个结晶步骤。

[0038] 除了它们的温度范围,各个结晶步骤的保持时间也可以不同。

[0039] 通过在上面规定的温度范围内进行结晶步骤,可以获得这样的玻璃-陶瓷材料,其包含不同的结晶相,如二硅酸锂、偏硅酸锂、磷酸锂、作为 β -锂辉石固溶体的铝硅酸锂、和方石英,且可以使所述结晶相的各自比例适应实际需要。

[0040] 如下面将要详细显示的,特别优选的是最终的玻璃-陶瓷材料包含二硅酸锂相和铝硅酸锂相作为两个主要结晶相。如所述,本发明允许通过调整结晶步骤的温度和持续时间来提供不同比例的这些相。

[0041] 关于二硅酸锂相和铝硅酸锂相的共存,可以实现令人期望的新性能。具体地,可以获得这样的玻璃-陶瓷体,其具有处于具有优异的热性能和相对中等的机械性能(具有75-150MPa的抗弯强度和 $1-2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的断裂韧性 K_{1c})的铝硅酸锂玻璃-陶瓷的性能和具有高强度(抗弯强度是350-400MPa和断裂韧性 K_{1c} 是 $2.3-2.9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)和相对低的热性能(热膨胀系数是 $80-120 \cdot 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$)的二硅酸锂玻璃-陶瓷的性能之间的机械性能。

[0042] 对于以下实施例中给出的具体实施方案,例如已经证明在620°C-820°C的温度范围对偏硅酸锂和二硅酸锂的形成是有利的,并且可以获得这样的玻璃-陶瓷材料,其抗弯强度是300-400MPa和断裂韧性 K_{1c} 是 $2.0-2.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,并且热膨胀系数是 $60-90 \cdot 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$ 。在825°C-860°C的温度范围,铝硅酸锂相的结晶化占优势,并且可以获得这样的玻璃-陶瓷材料,其抗弯强度是280-330MPa和断裂韧性 K_{1c} 是 $2.0-2.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,热膨胀系数是 $40-60 \cdot 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$ 。

[0043] 另外,可以调整最终的玻璃-陶瓷的耐化学品性。就这一点而言,如果打算实现最终的玻璃-陶瓷材料的高耐化学品性,则高比例的二硅酸锂结晶相通常是优选的。

[0044] 根据本发明的一种优选实施方案,对该玻璃体的第一区域进行第一结晶步骤和对该玻璃体的不同于该第一区域的第二区域进行第二结晶步骤,使得第一结晶相(例如二硅酸锂)的比例在第一区域中高于第二区域和第二结晶相(例如铝硅酸锂)的比例在第二区域中高于第一区域。

[0045] 术语各自结晶相的“比例”在本发明的上下文中被理解为是基于最终的玻璃-陶瓷体的总体积的体积%。

[0046] 对于所述结晶步骤来说,包括这样的实施方案,其中该第一区域专门进行该第一结晶步骤和该第二区域专门进行第二结晶步骤。特别是,如果第二结晶步骤处于更高的温度范围,则可以想到在对该第二区域进行第二结晶步骤之前也对其进行了第一结晶步骤。

[0047] 第一温度范围优选是620°C-820°C。第二温度范围优选从825°C开始,更优选是825°C-约1000°C,最优选825°C-约860°C。

[0048] 更具体地, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (二硅酸锂)的结晶相主要在第一区域形成,选自 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (铝硅酸锂)的另一结晶相主要在第二区域形成,由此根据一种特别优选的实施方案,结晶相的比例是以渐变的方式从一个区域到另一区域变化的。

[0049] 这对于制备待用于牙齿修复物的玻璃-陶瓷材料非常相关,因为包含二硅酸锂结晶相的区域通常是类似于牙釉质的半透明的,而包含铝硅酸锂结晶相的区域是类似于牙本质的不透明的。通过进行受控的热处理,由此可以获得包含不均匀分布的结晶相的玻

璃 - 陶瓷体, 所述不均匀分布的结晶相导致了类似于天然牙齿的颜色分布的不均匀颜色分布。

[0050] 另外对于机械性能, 可以通过所述不均匀分布的结晶相来精确模拟天然牙齿的结构, 因为二硅酸锂相赋予了比铝硅酸锂相更高的强度, 这对应于牙本质具有高于牙釉质的强度的自然情形。

[0051] 另外二硅酸锂玻璃 - 陶瓷区域的高耐化学品种性也导致了它用作类似牙釉质区域的可行性。

[0052] 考虑到该玻璃 - 陶瓷体的 CAD/CAM 机加工, 调整不同结晶相在所述玻璃 - 陶瓷体中不同区域的形成进一步允许有利的应力分布, 其能强化所述玻璃 - 陶瓷体和使得它不容易断裂。具体地, 如果结晶相以渐变方式从一个区域到另一区域变化, 则获得一种有利的应力分布。对于例如热膨胀系数, 其在二硅酸锂玻璃 - 陶瓷区域和在铝硅酸锂玻璃 - 陶瓷区域是不同的, 由此可以实现平滑过渡。这最终导致了特别适于单单元修复物以及多单元桥二者的 CAD/CAM 机加工的玻璃 - 陶瓷体。另外, 可以调整结晶相的分布, 以使得打算从块上加工掉的区域优选主要是比例如将存在于最终的修复物中的区域更软的材料。

[0053] 本发明的方法不局限于所述体的表面区域, 而是允许在整个体中和特别是在远离表面的体内部选择性地和受控地形成不同的结晶相。导致选择性和受控结晶化的空间受限的和受控的热处理可以例如通过激光辐射来进行, 如 Kawasaki 等人 (Journal of Non-Crystalline Solids 325 (2003) 61-69), Honma 等人 (Applied Physics Letters 83 (2003), 2796-2798), Fujiwara 等人 (Chem. Glasses 43C (2002) 213), Gupta 等人 (Optical Material 2005) 和其他人所证实的。允许聚焦和空间有限地加热该基础玻璃体, 例如使用电磁辐射或加热基座, 的其他方法也是可能的。另外使用冷却糊来进行热限制, 即, 通过将该基础玻璃体的某些区域屏蔽使其不被加热, 的方法同样适用。

[0054] 虽然本发明还包括了在空间上分离的区域中形成不同的结晶相的可能性, 但是本发明的方法优选是以这样的方式进行的, 即, 形成了以渐变方式从一个区域到另一区域变化的不同的结晶相。这同样与所述体用于牙齿修复物 (也如天然牙齿那样, 不同的结构部件以渐变的方式变化) 的用途非常相关。另外, 可以避免在不同材料界面处发生的任何稳定性问题。

[0055] 根据一种非常直接的技术, 可以在该基础玻璃体中如下来实现温度梯度: 将所述体适当地布置到其中存在温度梯度的加热炉中, 由此导致结晶相组成沿所述梯度的逐渐变化。

[0056] 除了上述方法, 本发明还涉及一种玻璃组合物, 其包含 65-72wt% 的 SiO₂, 至少 10.1wt% 的 Li₂O 和至少 10.1wt% 的 Al₂O₃, 基于该组合物的总重量。优选 Li₂O 与 Al₂O₃ 的比例至少是 1:1 和更优选是约 3:2。应当理解, 术语“Li₂O 与 Al₂O₃ 的比例”表示了 Li₂O 的量与 Al₂O₃ 的量之比。

[0057] 该玻璃组合物特别适用于上述方法。基于这种组合物, 能够以如上所述的简单和直接的方式制备令人期望的玻璃 - 陶瓷材料。特别是, 可以形成各种各样的不同的结晶相。

[0058] 优选本发明的玻璃组合物包含最多 15wt% 的 Li₂O 和 / 或最多 15wt% 的 Al₂O₃。

[0059] 根据一种具体实施方案, Li₂O 与 Al₂O₃ 的比例为 1:1-1.5:1。

[0060] 根据一种优选实施方案, 该组合物进一步包含 0-2wt% 的 K₂O, 1-4wt% 的 Na₂O 和

0-1.5wt% 的 CeO_2 。就这一点而言,本发明还包括一种组合物,其除了 SiO_2 、 Li_2O 和 Al_2O_3 之外,主要包含 0-2wt% 的 K_2O ,1-4wt% 的 Na_2O 和 0-1.5wt% 的 CeO_2 。

[0061] 根据待获得的最终的玻璃-陶瓷体,可以在该玻璃组合物中使用不同的结晶剂。典型地,该组合物由此进一步包含 0-1.5wt% 的 CaO ,0-1.0wt% 的 MgO ,0-1.5wt% 的 B_2O_3 ,1-5wt% 的 P_2O_5 ,0-3wt% 的 CaF_2 ,0-2.0wt% 的 AlF_3 ,0-1.0wt% 的 Ag ,0-5wt% 的 ZrO_2 和 0-4wt% 的 TiO_2 ,基于该组合物的总重量。就这一点而言,本发明还包括一种组合物,其除了上面规定量的 SiO_2 、 Li_2O 和 Al_2O_3 以及任选地 K_2O 、 Na_2O 和 CeO_2 之外,主要包含 0-1.5wt% 的 CaO ,0-1.0wt% 的 MgO ,0-1.5wt% 的 B_2O_3 ,1-5wt% 的 P_2O_5 ,0-3wt% 的 CaF_2 ,0-2.0wt% 的 AlF_3 ,0-1.0wt% 的 Ag ,0-5wt% 的 ZrO_2 和 0-4wt% 的 TiO_2 ,由此优选 Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为 1:1-1.5:1。不含 ZrO_2 和 TiO_2 的玻璃组合物对于实现相对高含量的二硅酸锂结晶相,特别是与铝硅酸锂相相比,是非常优选地。

[0062] 根据一种替代的优选的实施方案,该玻璃组合物,除了 SiO_2 、 Li_2O 和 Al_2O_3 之外,还包含 0-2wt%、优选 0-1wt% 的 K_2O ,最多 4wt%、优选最多 2.5wt% 的 Na_2O ,0-1.5wt% 的 CaO ,0-1.5wt% 的 CeO_2 ,1-5wt%、优选 3-5wt% 的 P_2O_5 ,0-0.5wt%、优选 0-0.1wt%、非常优选 0-0.05wt% 的 V_2O_5 ,0-1wt% 的 Ag 和 0-1wt% 的 ZrO_2 ,该组合物不含 TiO_2 、 Cu_2O 、 BaO 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 La_2O_3 和 SnO_2 。由此特别优选的是除了上面给出量的 SiO_2 、 Li_2O 和 Al_2O_3 之外,该玻璃组合物主要包含 0-2wt%、优选 0-1wt% 的 K_2O ,最多 4wt%、优选最多 2.5wt% 的 Na_2O ,0-1.5wt% 的 CaO ,0-1.5wt% 的 CeO_2 ,1-5wt%、优选 3-5wt% 的 P_2O_5 ,0-0.5wt%、优选 0-0.1wt%、非常优选 0-0.05wt% 的 V_2O_5 ,0-1wt%、优选 0wt% 的 Ag 和 0-1wt% 的 ZrO_2 ,由此优选 Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为 1:1-1.5:1。同样在这种替代实施方案中,该玻璃组合物优选不含 ZrO_2 以实现相对高含量的二硅酸锂结晶相,特别是与铝硅酸锂相相比。

[0063] 根据另外一种替代的优选实施方案,该玻璃组合物包含 65-72wt% 的 SiO_2 ,至少 10.1wt% 的 Li_2O ,至少 10.1wt% 的 Al_2O_3 ,由此优选 Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为 1:1-1.5:1,1-5wt%、优选 3-5wt% 的 P_2O_5 ,和任选地 0-1.5wt% 的 CeO_2 ,0-0.1wt%、优选 0-0.05wt% 的 V_2O_5 ,0-2wt%、优选 0-1wt% 的 K_2O ,最多 4wt%、优选最多 2.5wt% 的 Na_2O ,0-1.5wt% 的 CaO ,0-1wt% 的 Ag 和 0-1wt% 的 ZrO_2 ,该组合物不含 TiO_2 、 Cu_2O 、 BaO 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 La_2O_3 和 SnO_2 。由此特别优选的是该玻璃组合物主要包含 65-72wt% 的 SiO_2 ,至少 10.1wt% 的 Li_2O ,至少 10.1wt% 的 Al_2O_3 ,由此优选 Li_2O 与 Al_2O_3 的比例为 1:1-1.5:1,1-5wt%、优选 3-5wt% 的 P_2O_5 ,和任选地 0-1.5wt% 的 CeO_2 ,0-0.1wt%、优选 0-0.05wt% 的 V_2O_5 ,0-2wt%、优选 0-1wt% 的 K_2O ,最多 4wt%、优选最多 2.5wt% 的 Na_2O ,0-1.5wt% 的 CaO ,0-1wt% 的 Ag 和 0-1wt% 的 ZrO_2 。同样在这种替代实施方案中,该玻璃组合物优选不含 ZrO_2 以实现相对高含量的二硅酸锂结晶相,特别是与铝硅酸锂相相比。

[0064] 适用于本发明目的的典型的玻璃组合物如下:

组合物 I

组分	含量 (wt%)
SiO_2	67.3
Li_2O	10.1
Al_2O_3	10.1
K_2O	0.5
Na_2O	2.5
ZrO_2	3.0

CeO ₂	1. 4
V ₂ O ₅	0. 05
CaO	1. 55
P ₂ O ₅	3. 5

组合物 II

组分	含量 (wt%)
SiO ₂	68. 7
Li ₂ O	10. 1
Al ₂ O ₃	10. 1
K ₂ O	0. 5
Na ₂ O	2. 5
ZrO ₂	0. 5
CeO ₂	1. 5
V ₂ O ₅	0. 05
CaO	1. 55
P ₂ O ₅	4. 5

组合物 III

组分	含量 (wt%)
SiO ₂	68. 0
Li ₂ O	10. 5
Al ₂ O ₃	10. 5
K ₂ O	0. 5
Na ₂ O	2. 5
ZrO ₂	0. 5
CeO ₂	1. 5
V ₂ O ₅	0. 05
CaO	1. 45
P ₂ O ₅	4. 5

组合物 IV

组分	含量 (wt%)
SiO ₂	69. 5
Li ₂ O	10. 5
Al ₂ O ₃	10. 5
K ₂ O	0. 5
Na ₂ O	1. 0
ZrO ₂	0. 5
CeO ₂	1. 5
V ₂ O ₅	0. 05
CaO	1. 45
P ₂ O ₅	4. 5

组合物 V

组分	含量 (wt%)
SiO ₂	69. 5
Li ₂ O	15. 0
Al ₂ O ₃	10. 5
CeO ₂	1. 45
V ₂ O ₅	0. 05
P ₂ O ₅	3. 5

[0065] 上述玻璃组合物的所有优选特征，特别是所有的具体玻璃组合物，对于所述制备玻璃 - 陶瓷体的方法是同样优选的。它们对于下述的该玻璃 - 陶瓷体本身和它用于牙齿修

复物的用途同样也是优选的。

[0066] 根据另一方面,本发明进一步涉及一种玻璃 - 陶瓷体,其包含选自以下的至少两个结晶相 : Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 和 Li_3PO_4 。

[0067] 优选该玻璃 - 陶瓷体包含选自以下的五个结晶相 : Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 和 Li_3PO_4 ,因此允许通过适当地选择结晶相和它们的存在比例来几乎无限制地调整所述玻璃 - 陶瓷体的性能。

[0068] 根据一种特别优选的实施方案,该玻璃 - 陶瓷体包含

- a) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (二硅酸锂)第一结晶相和
- b) 选自 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 和 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 的第二结晶相。

[0069] 该第二结晶相由此是铝硅酸锂;在所提及的选项中, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 和 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 是优选的。

[0070] 一种特别优选的组合是 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,进一步包含 Li_3PO_4 。

[0071] 如上所述,结晶相的类型以及它在本发明的玻璃 - 陶瓷体中的比例可以通过调整温度分布来控制。例如可以实现铝硅酸锂和二硅酸锂之比为约 30 :70- 约 60 :40 的两相材料。

[0072] 同样如上所述,优选的是该玻璃 - 陶瓷体包含第一区域和不同于该第一区域的第二区域,其中在该第一区域中第一结晶相的比例高于第二区域,和在该第二区域中第二结晶相的比例高于第一区域,由此允许模拟例如天然牙齿的不均匀结构。

[0073] 这包括这样的实施方案,其分别在第一和第二区域中,包含除了该第一结晶相和第二结晶相之外的至少一种另外的结晶相。特别是,它包括这样的实施方案,其在该第一区域中还包含比例低于该第一结晶相的该第二结晶相,和 / 或在该第二区域中还包含比例低于该第二结晶相的该第一结晶相。

[0074] 就这一点而言,进一步优选的是该第一结晶相和第二结晶相是从区域到区域逐渐变化的。这包括这样的实施方案,其中第一结晶相随着第二结晶相的增加而逐渐降低,反之亦然,即,没有位于区域之间的纯净的无定形相,以及包括这样的实施方案,其中第一结晶相在朝着第二区域的方向上减少和第二结晶相在朝着第一区域的方向上减少,并且在所述区域之间有纯净的无定形相。

[0075] 根据一种特别优选的实施方案,该玻璃 - 陶瓷体呈牙齿修复物的形式,其具有对应于天然牙齿的各个区域的牙釉质区域和牙本质区域,并且该第一区域布置在牙釉质区域中和该第二区域布置在牙本质区域中。

[0076] 因为在颜色和机械性能方面,二硅酸锂相类似于牙釉质,而铝硅酸锂相类似于天然牙齿的牙本质,通过合适地选择这些相的分布,能够获得优异的修复物。同样,由于铝硅酸锂是不透明的,通过在所述体内适当地布置铝硅酸锂相,可以遮挡金属基牙 (abutment) 或植入体防止其光芒透过修复物。

[0077] 根据另一方面,本发明由此还涉及该玻璃 - 陶瓷体用于牙齿修复物的用途。具体地,本发明涉及将该玻璃 - 陶瓷体用于嵌体、镶体、饰面、牙冠和直至多单元桥的桥。

[0078] 具体地,这种用途还包括将该玻璃 - 陶瓷体作为 CAD/CAM 机加工方法的坯料用于制备牙齿修复物的用途。同样,该基础玻璃体可以在包括结晶步骤的热处理之前,进行 CAD/CAM 机加工过程,因为伴随着结晶相形成的所述玻璃 - 陶瓷体的体积变化是不显著的。

[0079] 应当理解本发明的玻璃 - 陶瓷体同样可以用于其他技术领域,特别是其中与材料的良好耐热冲击性和 / 或耐化学活性相关的领域。

[0080] 具体地,该玻璃 - 陶瓷体可以用于炉灶面(板和其他元件)、炊具和 / 或烘焙用具。一种特别令人感兴趣的用途是(化学)实验室装置领域,其通常既要承受高温又要承受苛刻的化学条件。

[0081] 其他领域包括用于产生、分配和使用能量的设备,特别是发电机。令人感兴趣的一个具体领域是用于包含玻璃 - 陶瓷中心管的太阳能热收集元件中。

[0082] 本发明进一步通过以下的实施例,结合附图来说明,其中

图 1 显示了通过对本发明的玻璃组合物进行不同的温度处理而获得的玻璃 - 陶瓷材料中不同相的比例(体积 %)的图示;和

图 2 显示了待进行 CAD/CAM 加工以制备牙齿修复物的根据本发明的优选的玻璃 - 陶瓷体,以及用于保持所述玻璃 - 陶瓷体的支架的纯示意性图示。

实施例

[0083] 下面的实验基于以下(未加工的)玻璃组合物:

组分	含量 (wt%)
SiO ₂	66.5
Li ₂ O	10.5
Al ₂ O ₃	10.5
K ₂ O	0.45
Na ₂ O	4.0
ZrO ₂	3.0
CeO ₂	1.5
V ₂ O ₅	0.05
P ₂ O ₅	3.5

[0084] 该组合物的差示扫描量热法(DSC)和差示热分析(DTA)显示了三个峰,一个在约 655°C,一个在约 812°C 和一个在约 826°C,这指示了三个结晶步骤。

[0085] 基于这些发现,该玻璃组合物的第一样品在 550°C 进行 3 小时的成核步骤之后,经历了在 660°C 三小时的结晶步骤(结晶步骤 I)。第二和第三样品在结晶步骤 I 后经历了在 815°C 三小时的结晶步骤(结晶步骤 II)和在结晶步骤 I 之后经历了在 830°C 三小时的结晶步骤(结晶步骤 III)。

[0086] X 射线衍射(XRD)分析显示在结晶步骤 I 形成了 Li₂SiO₃(偏硅酸锂)和铝硅酸锂(LAS),和在结晶步骤 II 和结晶步骤 III 形成了 Li₂Si₂O₅(二硅酸锂)和铝硅酸锂,并且与结晶步骤 II 相比,结晶步骤 III 中形成的铝硅酸锂(作为锂辉石)含量增加且二硅酸锂含量降低。

[0087] 进一步确定了在最终的玻璃 - 陶瓷中不同相的含量与不同的热处理的关系。就这一点而言,该原料玻璃组合物在 550°C 三小时的成核步骤和在 660°C 三小时的第一结晶步骤之后,在另外的温度进行了三小时的第二结晶步骤,具体地在 760°C(样品 1)、790°C(样品 2)、820°C(样品 3)和 850°C(样品 4)的温度。结果显示在图 1 中。

[0088] 如图 1 所示,不同的相在最终的玻璃 - 陶瓷材料中的含量高度依赖于第二结晶步骤的温度。例如已经测出随着第二结晶步骤的温度升高,无定形相减少。对于二硅酸锂相,最高含量在样品 2 和 3 中检出,它们的第二结晶步骤分别在 790°C 和 820°C 的温度。铝硅酸

锂在样品 1 中主要作为透锂长石存在，在样品 2 中几乎完全作为硅锂石存在。在样品 3 中，它作为硅锂石和锂辉石二者存在，而在样品 4 中它完全作为锂辉石存在。

[0089] 图 1 给出的结果既表明在同一玻璃 - 陶瓷材料中可以形成几个结晶相，还表明结晶相的类型及其含量可以通过调整温度处理来控制。

[0090] 已经证明通过在热处理中施加温度梯度，可以在同一玻璃 - 陶瓷体中获得导致不同的机械和光学性能的不同结晶相。例如温度梯度可以在炉子中提供，其中随着离炉子热源的距离（例如位于炉子中部）的增大温度逐渐降低。通过将各自的玻璃 - 陶瓷体适当地置于炉子中，在材料中建立了温度梯度，这导致了结晶相从一个区域到另一区域逐渐变化。

[0091] 具体地，已经证明通过使本实施例的玻璃组合物经历开始于约 550°C 的温度梯度，在约 570°C 开始形成乳白光。在约 620°C，可以在反射光中检出紫色色调和在透射光中检出黄色色调，在约 670°C 标记了乳白光。从约 700°C 开始获得了不透明材料。

[0092] 凭借本实施例的玻璃组合物，由此能够证明本发明不仅允许在同一个体内的不同区域中形成不同的结晶相，而且还允许结晶相从一个区域到另一区域逐渐变化。

[0093] 如图 2 所示意性显示的，本发明的玻璃 - 陶瓷体 2 包含第一区域 4（其包含高比例的第一结晶相）和第二区域 6（其包含高比例的第二结晶相）。根据有待在最终修复物 8 中实现的局部性能，确定了待除去的部分，并相应地布置所述体。支架 10 确保了在计算机辅助加工过程中所述体被保持在适当的位置上。

[0094] 如果有结晶相的所述分布，则可以实现最终的修复物，承载面 12 具有比例如待除去的体 2 的本体区域 14 更高的韧性。由此，能够以相对容易的方式实现在例如桥体、牙尖支撑区域或边缘具有高韧性的牙齿修复物，而无机加工工具的过度磨损。

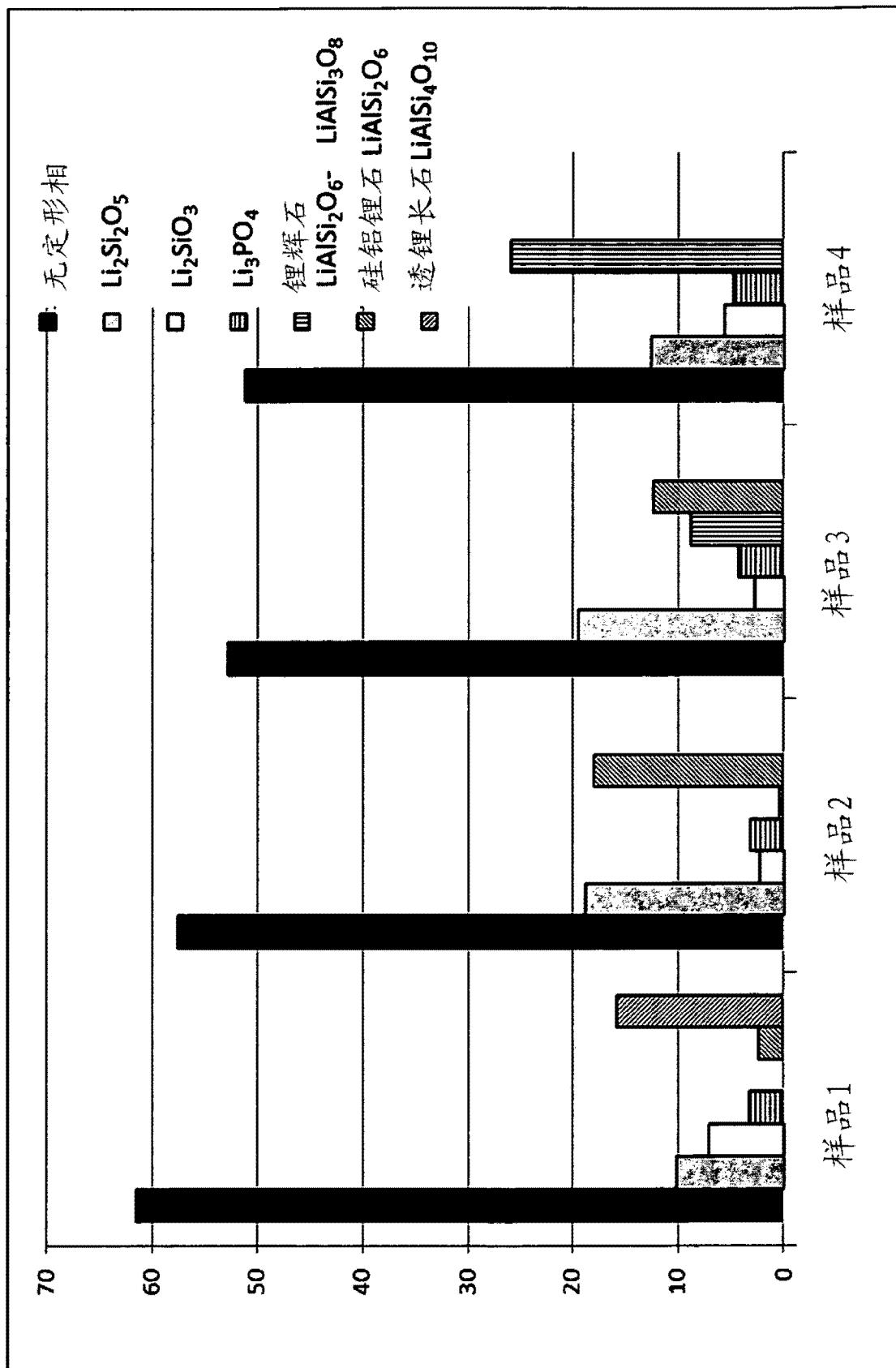


图 1

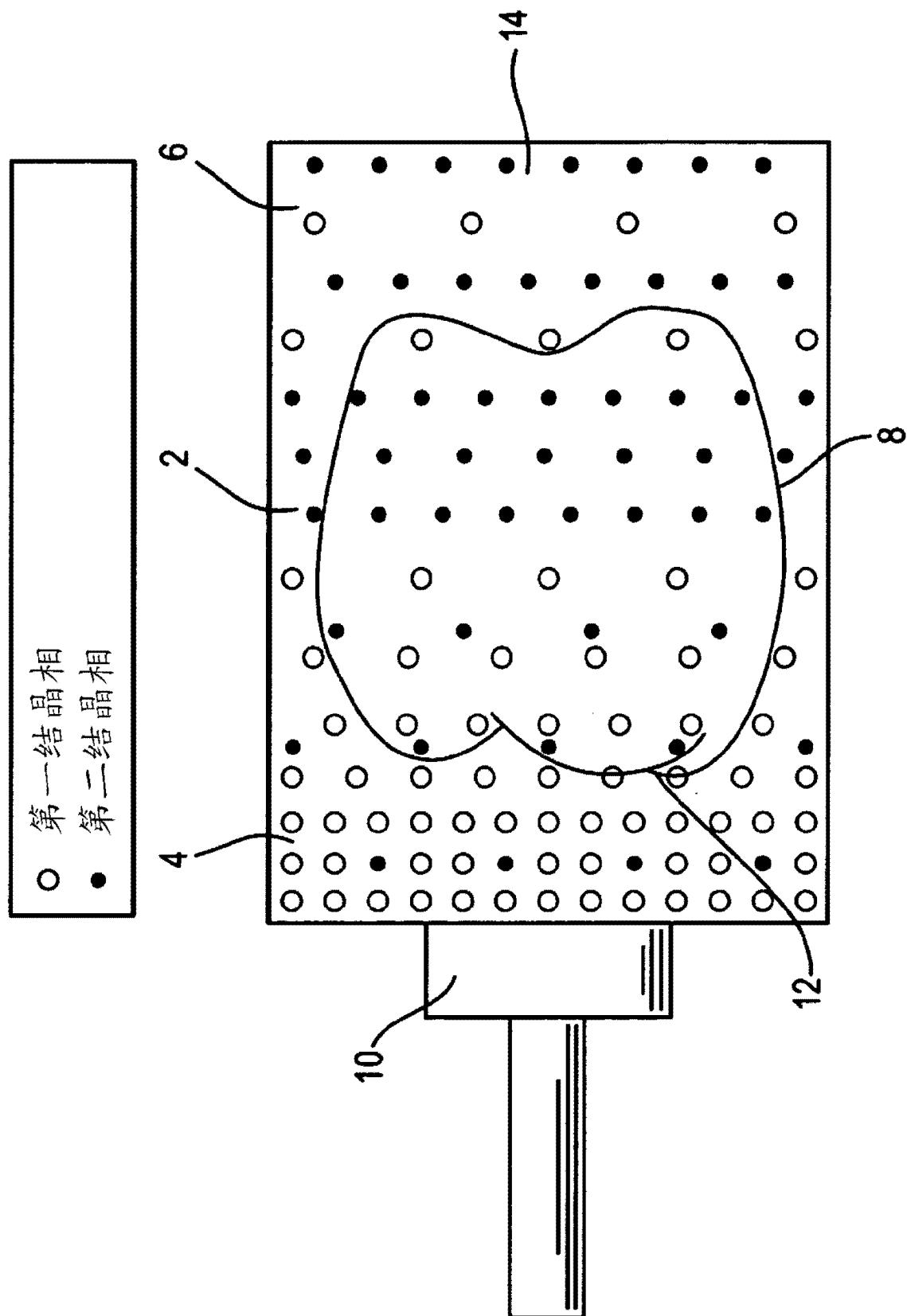


图 2