

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 683**

21 Número de solicitud: 201131289

51 Int. Cl.:

**C04B 35/48** (2006.01)

**A61K 6/06** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**28.07.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**14.02.2013**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
(100.0%)**

**Jordi Girona, 31  
08034 Barcelona, ES**

72 Inventor/es:

**GARCIA MARRÓ, Fernando;  
MESTRA RODRIGUEZ, Alvaro Miguel;  
ANGLADA GOMLA, Marcos Juan y  
CAMPOSILVAN, Erik**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA EL AUMENTO DE LA DURABILIDAD DE LA CIRCONA EN APLICACIONES DENTALES**

57 Resumen:

Procedimiento para el aumento de la durabilidad de la circonita en aplicaciones dentales, donde una pieza dental se mecaniza a partir de óxido de circonio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio presintetizado, se realiza la cocción de limpieza, y a continuación se introduce la pieza dental en una solución de nitrato de Cerio -  $Ce(NO_3)_2 \cdot H_2O$ -, disuelto en agua destilada al 50% en peso, durante 24 horas, y finalizando con la sinterización de la pieza.

ES 2 395 683 A1

**PROCEDIMIENTO PARA EL AUMENTO DE LA DURABILIDAD DE LA  
CIRCONA EN APLICACIONES DENTALES**

5

**DESCRIPCIÓN**

10 Procedimiento para el aumento de la durabilidad de la circona en aplicaciones dentales

**Objeto de la invención**

15 La presente invención trata de un procedimiento para el aumento de la durabilidad de la circona, óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP), en aplicaciones dentales, en el que se infiltra  $\text{CeO}_2$  en las piezas presinterizadas y se consigue mantener las propiedades mecánicas, a la vez que se aumenta su resistencia a la Degradación a Baja  
20 Temperatura (LTD).

**Antecedentes de la invención**

25 El óxido de zirconio, comúnmente conocido como circona, lleva algunos años empleándose en odontología, evitando así implantes con prótesis metálicas, así como de mayor calidad, resistencia, precisión, y estética. Además, puesto que es un material biocompatible 100% es utilizado cada vez más en medicina y odontología. Su color blanco y su  
30 posibilidad de coloración con esmalte y dentina, así como sus propiedades mecánicas y de biocompatibilidad permiten la fabricación de implantes de zirconio, la reconstrucción dental con incrustaciones de zirconia y la confección de prótesis estéticas con el más alto nivel de calidad y de estética

dental. También las prótesis de zirconia presentan ventajas respecto a las convencionales de metal-porcelana.

El óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Z-TZP) es un cerámico biocompatible muy utilizado debido a que presenta las mejores propiedades mecánicas de todos los óxidos cerámicos. La extensión de su uso en los últimos años en la restauración dental, sobre todo en implantes, ha suscitado el interés científico con respecto a su resistencia al envejecimiento hidrotérmico, fenómeno también conocido como Degradación a Baja Temperatura (LTD). Este hecho viene fundamentado por diversos estudios que presentan pruebas irrefutables de la existencia de Degradación a Baja Temperatura (LTD) en los implantes ortopédicos de prótesis de cadera fabricados con óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) y que fueron extraídos después de varios años *in vivo*.

Sin embargo, algunas publicaciones recientes dedicadas a la circona dental destacan la necesidad de tener presente que el óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) es susceptible a la degradación a baja temperatura si no se siguen las condiciones ideales de procesamiento.

Se han propuesto diferentes métodos para reducir o intentar evitar la Degradación a Baja Temperatura (LTD) en el óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP). Uno de ellos, consiste en un control estricto del proceso en términos de tamaño de grano, tensiones residuales, densidad y distribución de poros. Pero los resultados obtenidos son en ocasiones contradictorios siguiendo las directrices marcadas por las normas ISO. Por tanto, mejorar la norma es una condición indispensable y necesaria para aumentar la resistencia a la Degradación a Baja Temperatura (LTD). Dopar el óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) con otros óxidos, como MgO o CeO<sub>2</sub> es también otro método

prometedor para reducir o evitar la Degradación a Baja Temperatura (LTD). Por ejemplo, se ha demostrado que la Mg-PSZ es resistente a la Degradación a Baja Temperatura (LTD) pero presenta menor resistencia a la rotura que el óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP). En el caso de  $\text{CeO}_2$ , debido al comportamiento tetravalente del  $\text{Ce}^{4+}$  en solución sólida, no cabría esperar aumento en la resistencia a la LTD puesto que el mecanismo habitual de producción de vacantes no es operativo. Sin embargo, se conoce que el  $\text{CeO}_2$  aumenta la resistencia a la LTD aunque también disminuye la resistencia a la rotura. El mecanismo parece estar ligado al mayor tamaño del ión  $\text{Ce}^{4+}$ , el cual induce el hacinamiento del oxígeno alrededor del Zirconio lo que mejora la estabilidad de la fase tetragonal.

## 15 Descripción de la invención

La presente invención resuelve de forma plenamente satisfactoria la problemática anteriormente expuesta. En concreto se trata de un procedimiento basado en pequeñas modificaciones realizadas en el procesamiento estándar del procesamiento de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) que por una parte, aumentan la resistencia a la Degradación a Baja Temperatura (LTD) mientras que, por otra parte, mantienen sus excelentes propiedades mecánicas.

En el procedimiento propuesto se aprovecha la porosidad abierta del óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) presinterizado para infiltrar otro óxido, de modo que en la pieza cerámica sinterizada se mantengan las propiedades mecánicas originales y aumente la resistencia a la Degradación a Baja Temperatura (LTD). En concreto se utiliza el  $\text{CeO}_2$ , el cual se infiltra en las piezas presinterizadas utilizando una sal de cerio, nitrato de cerio –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disuelta en agua destilada al 50% en peso.

De este modo, el procedimiento propuesto comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) mecanizar la pieza dental a partir de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP)
- (b) Cocción de la pieza dental
- (c) Introducción de la pieza dental presinterizada en la solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durante 24 horas
- 10 (d) Sinterizar la pieza dental.

### **Realización preferente de la invención**

15 Se describe aquí un procedimiento basado en pequeñas modificaciones realizadas en el procesamiento estándar del procesamiento de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) que aumenta la resistencia a la Degradación a Baja Temperatura (LTD) mientras que mantiene sus excelentes propiedades mecánicas.

20

En el procedimiento propuesto se trata de infiltrar otro óxido en el óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) presinterizado, aprovechando su porosidad abierta, de modo que en la pieza cerámica sinterizada se mantengan las propiedades mecánicas originales y  
25 aumente la resistencia a la Degradación a Baja Temperatura (LTD).

El óxido infiltrado será  $\text{CeO}_2$ , mediante una sal de cerio, nitrato de cerio –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –, disuelta en agua destilada al 50% en peso.

30 El procedimiento propuesto comprende las siguientes etapas:

- (e) mecanizar la pieza dental a partir de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP)
- (f) Realizar la cocción de limpieza
- (g) Introducción de la pieza dental presinterizada en la solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durante 24 horas.
- (h) Sinterizar la pieza dental.

Los resultados experimentales muestran las ventajas de la infiltración de dicha sal de  $\text{CeO}_2$ , de modo que se mantienen las propiedades mecánicas en el material a la vez que se consigue reducir la Degradación a Baja Temperatura (LTD). Se han realizado ensayos en discos de aproximadamente 9 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor. A todos ellos se les ha caracterizado su microestructura, dureza, tenacidad a la fractura y resistencia a la rotura. Todos estos ensayos se han realizado en discos fabricados de forma convencional y utilizando la metodología propuesta en esta solicitud de patente en material sinterizado, en autoclave a 131°C y 2 bar de presión durante 30 horas. Para ello, se ha utilizado polvo de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP), con un tamaño medio de partícula de 0,6  $\mu\text{m}$  y un tamaño de cristal de 27 nm.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la caracterización del óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (3Y-TZP) producida por el método convencional de sinterizado y por el método propuesto en la patente:

<u>Propiedad</u>	<u>Método convencional</u>	<u>Método propuesto</u>
Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )	0,37 $\pm$ 0,14	0,25 $\pm$ 0,1
Dureza (GPa)	12,5 $\pm$ 0,8	13,6 $\pm$ 0,6
Tenacidad a la fractura, $K_{Ic}$ ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	4,7 $\pm$ 0,5	4,8 $\pm$ 0,4
Resistencia a la rotura, $\sigma_{\text{max}}$ (MPa)	1253 $\pm$ 147	1134 $\pm$ 216
Porcentaje de fase monoclinica después de 30 horas de autoclave	55	7

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el aumento de la durabilidad de la circona en aplicaciones dentales, donde una pieza dental se mecaniza a partir de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio presinterizado y se realiza la cocción de limpieza, finalizando con la sinterización de dicha pieza, **caracterizado porque** después de la cocción de limpieza y antes de la sinterización final, se introduce la pieza dental en una solución de nitrato de Cerio –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en agua destilada al 50% en peso, durante 24 horas.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131289

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.07.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B35/48** (2006.01)  
**A61K6/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	K. Shah, Effect of Coloring With Various Metal Oxides on the Microstructure, Color, and Flexural Strength of 3Y-TZP, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008, Vol.87, págs.329-37. Todo el documento.	1
A	Marro, F.G., et al., Surface modification of 3Y-TZP with cerium oxide, Journal of the European Ceramic Society, 2011, Vol.3, págs. 331-338. Todo el documento.	1
A	Marro, F.G., et al., Improvement of 3Y-TZP hydrothermal degradation resistance by surface modification with ceria without impairing mechanical properties, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2009, Vol.5, 012015. <DOI:10.1088/1757-899X/5/1/012015>. Todo el documento.	1
A	Menvie, V., et al., Processing and microstructure characterization of ceria-doped yttria-stabilized zirconia powder and ceramics, Solid State Ionics, 2006, Vol.177, págs. 3339-3347. Resumen; apartado "Experimental Procedure"; figura 1.	1
A	Wattanasiriwech, D., et al., Preparation and phase development of yttria-doped ceria coated TZP powder, J. Mater. Sci., 2008, Vol. 43, págs..6473-6479. <DOI 10.1007/s10853-008-2986-2> Todo el documento.	1
A	Öksüzömer, F., et al., Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia by the Reverse Microemulsion Method and the Effect of Sc and Ce Doping on Microstructure and Ionic Conductivity for Solid Oxide Fuel Cell Applications, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2011, Vol.8, págs.42-48. Publicado en línea el 15-08-2009. <DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02432.x>. Resumen; apartado "Experimental Procedure".	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
18.04.2012

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/5



Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, A61K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.04.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	K. Shah, Effect of Coloring With Various Metal Oxides on the Microstructure, Color, and Flexural Strength of 3Y-TZP, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008, Vol.87, págs.329-37. Todo el documento.	
D02	Marro, F.G., et al., Surface modification of 3Y-TZP with cerium oxide, Journal of the European Ceramic Society, 2011, Vol.3, págs. 331-338. Todo el documento.	
D03	Marro, F.G., et al., Improvement of 3Y-TZP hydrothermal degradation resistance by surface modification with ceria without impairing mechanical properties, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2009, Vol.5, 012015. <DOI:10.1088/1757-899X/5/1/012015>. Todo el documento.	
D04	Menvie, V., et al., Processing and microstructure characterization of ceria-doped yttria-stabilized zirconia powder and ceramics, Solid State Ionics, 2006, Vol.177, págs. 3339-3347. Resumen; apartado "Experimental Procedure"; figura 1.	
D05	Wattanasiriwech, D., et al., Preparation and phase development of yttria-doped ceria coated TZP powder, J. Mater. Sci., 2008, Vol. 43, págs..6473-6479. <DOI 10.1007/s10853-008-2986-2> Todo el documento.	
D06	Öksüzömer, F., et al., Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia by the Reverse Microemulsion Method and the Effect of Sc and Ce Doping on Microstructure and Ionic Conductivity for Solid Oxide Fuel Cell Applications, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2011, Vol.8, págs.42-48. Publicado en línea el 15-08-2009. <DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02432.x>. Resumen; apartado "Experimental Procedure".	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento para aumentar la durabilidad de la circona en aplicaciones dentales.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

No se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un procedimiento para el aumento de durabilidad de la circona en aplicaciones dentales, donde una pieza dental se mecaniza a partir de óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio presinterizado caracterizado porque después de la cocción de limpieza de la pieza y antes de la sinterización se introduce la misma en una solución de nitrato de cerio, disuelto en agua destilada al 50% en peso, durante 24 horas. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en la reivindicación 1 es nuevo.

- Actividad inventiva (art.8.1 LP):

El documento D01, considerado el estado de la técnica más próximo, divulga un procedimiento de preparación de discos de circona estabilizada con 3% de itria (3Y-TZP) modificados superficialmente con ceria, con objeto de variar el color de los mismos sin modificar sus propiedades mecánicas estructurales. Se preparan discos de polvo de 3Y-TZP por presión isostática en frío. Estos discos se sumergen en una solución acuosa que contiene cloruro de cerio o acetato de cerio, con concentraciones del 1, 5, y 10% en peso, procediendo después a la sinterización de las piezas. Existen varias diferencias entre el procedimiento divulgado y el recogido en la reivindicación 1. La primera es que la pieza dental del procedimiento reivindicado se presinteriza antes de ser sumergida en la solución acuosa. La segunda es que las sales de cerio utilizadas son distintas y la tercera es la concentración de la sal de cerio en la solución, mucho más alta en el caso del procedimiento reivindicado. Estas diferencias hacen que la incorporación del cerio a las piezas sea distinta, obteniéndose con ello propiedades del material diferentes.

Los documentos D02 y D03 divulgan discos de circona estabilizada con 3% de itria modificados superficialmente con ceria, para aplicaciones dentales, preparados bien por presión de polvo de ceria sobre los discos y postsinterizado, bien por bombardeo catódico del polvo sobre los discos. De este modo se mejora la durabilidad de la circona sin modificar las propiedades mecánicas de la superficie. En ningún caso se utiliza una solución acuosa de nitrato de cerio.

El documento D04 divulga pastillas de circonita estabilizada con 8% de itria (8YSZ), y dopada con 10% de ceria, para aplicaciones en reactores nucleares, preparadas mediante el siguiente procedimiento: se dispersa polvo de 8YSZ en etanol y se añade una solución acuosa de  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ . Posteriormente se prensa el polvo y se sinteriza.

El documento D05 divulga discos de circonita estabilizada con 3% de itria modificados superficialmente con ceria e itria. Los discos se sumergen en una solución acuosa que contiene  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, se lleva a cabo la sinterización de las piezas. El objeto es mejorar las propiedades eléctricas de la circonita, sin variar sus propiedades mecánicas.

El documento D06 divulga nanopartículas y discos de circonita estabilizada con 8% de itria y dopada con 3% de ceria preparados por el método de microemulsión, a partir de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , para aplicaciones como electrolito sólido.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en la reivindicación 1 presenta actividad inventiva.