

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 489 523**

51 Int. Cl.:

C03C 10/00 (2006.01)
C03C 10/04 (2006.01)
A61K 6/06 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01)
C03B 32/02 (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2006 E 06002148 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1688398**

54 Título: **Material vitrocerámico de silicato de litio**

30 Prioridad:

08.02.2005 EP 05002588
20.06.2005 DE 102005028637

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.09.2014

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)
BENDERERSTRASSE 2
9494 SCHAAN, LI

72 Inventor/es:

APEL, ELKE;
HÖLAND, WOLFRAM DR. PROF.;
SCHWEIGER, MARCEL, DIPL.-ING.;
VAN T' HOEN, CHRISTIAN;
BÜRKE, HARALD, DR. y
RHEINBERGER, VOLKER, DR.

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 489 523 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material vitrocerámico de silicato de litio.

5 La presente invención se refiere principalmente a materiales vitrocerámicos de silicato de litio que pueden conformarse fácilmente mediante mecanizado y posteriormente convertirse en productos conformados con alta resistencia.

10 Hay una creciente demanda de materiales que puedan procesarse para dar productos de restauración dental, tales como preferentemente, restauraciones intracoronarias (en inglés, "inlay") y puentes, por medio de máquinas fresadoras controladas por ordenador. Tales métodos CAD/CAM son muy atractivos ya que permiten proporcionar rápidamente al paciente la restauración deseada. Por tanto, es posible un tratamiento denominado en la consulta para el dentista.

15 Sin embargo, los materiales aptos para su procesamiento mediante métodos de diseño asistido por ordenador/mechanizado asistido por ordenador (CAD/CAM) tienen que cumplir un perfil muy específico de propiedades.

20 En primer lugar, necesitan presentar, en la restauración finalmente preparada, propiedades ópticas atractivas, tales como translucidez y tono, que imiten el aspecto de los dientes naturales. Además, necesitan mostrar una alta resistencia y durabilidad química de modo que puedan asumir la función del material de diente natural y mantener estas propiedades a lo largo de un periodo de tiempo suficiente al tiempo que están permanentemente en contacto con fluidos en la cavidad oral que pueden ser incluso agresivos, tal como de naturaleza ácida.

25 En segundo lugar, y de manera muy importante, debe ser posible mecanizarlos de una manera fácil para obtener la forma deseada sin desgaste excesivo de las herramientas y dentro de plazos muy cortos. Esta propiedad requiere una resistencia relativamente baja del material y por tanto contrasta con las propiedades deseadas mencionadas anteriormente para la restauración final.

30 La dificultad de combinar las propiedades de baja resistencia en el estado del material que va a procesarse y alta resistencia en la restauración final se refleja mediante los materiales conocidos para un procesamiento CAD/CAM que son insatisfactorios, en particular con respecto a una maquinabilidad fácil.

35 El documento DE-A-197 50 794 da a conocer materiales vitrocerámicos de disilicato de litio que están previstos principalmente para conformarse con una geometría deseada mediante un procedimiento de prensado en caliente en el que se prensa el material fundido en el estado viscoso. También es posible conformar estos materiales mediante procedimientos de fresado asistido por ordenador. Sin embargo, se ha mostrado que el mecanizado de estos materiales da como resultado un desgaste muy alto de las herramientas y tiempos de procesamiento muy largos. Estas desventajas las provoca la alta resistencia y tenacidad conferidas principalmente a los materiales por la fase cristalina de disilicato de litio. Además, se ha mostrado que las restauraciones mecanizadas sólo muestran una resistencia de borde escasa. El término "resistencia de borde" se refiere a la resistencia de partes de la restauración que sólo presentan un pequeño grosor en el intervalo de algunos 1/10 mm.

45 También se han realizado enfoques adicionales para obtener una fácil maquinabilidad junto con una alta resistencia de la restauración final. Los documentos EP-B-774 993 y EP-B-817 597 describen materiales cerámicos basados en Al_2O_3 o ZrO_2 que se mecanizan en un estado no sinterizado que también se denomina "estado verde". Posteriormente, se sinterizan los cuerpos verdes para aumentar la resistencia. Sin embargo, estos materiales cerámicos presentan una contracción drástica de hasta el 50% en volumen (o hasta el 30% como contracción lineal) durante la etapa de sinterizado final. Esto conduce a dificultades en la preparación de las restauraciones exactamente con las dimensiones tal como se desean. La contracción sustancial representa un problema particular si se fabrican restauraciones complicadas, tales como un puente de múltiples tramos.

50 A partir de S. D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass", Ind. Eng. Chem., 45, 115-118 (1993) y S. D. Stookey: "Photosensitively Opacifiable Glass" documento US-A-2 684 911 (1954) también se conoce que en materiales vitrocerámicos de silicato de litio puede formarse en primer lugar una fase metaestable. Por ejemplo en materiales vitrocerámicos fotosensibles (Fotoform®, FotoCeram®) se forman partículas de Ag utilizando luz UV. Estas partículas de Ag sirven como agente de cristalización en una fase de metasilicato de litio. Las zonas que se

expusieron a la luz se eliminan mediante lavado en una etapa posterior con HF diluido. Este procedimiento es posible ya que la solubilidad de la fase de metasilicato de litio en HF es muy superior a la solubilidad del vidrio original. La parte de vidrio que queda tras dicho procedimiento de solubilización (Fotoform®) puede transferirse a un material vitrocerámico de disilicato de litio (FotoCeram®) mediante un tratamiento térmico adicional.

5 Investigaciones de Borom, por ejemplo 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) y M. P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken" documento DE-A-24 51 121 (1974), también muestran que un material vitrocerámico de disilicato de litio puede cristalizarse en primer lugar en diversas cantidades como fase de metasilicato de litio metaestable. Sin embargo, también existen composiciones que cristalizan en forma de la fase de disilicato desde el principio y la fase de metasilicato no está presente en absoluto. No se ha llegado a conocer una investigación sistemática de este efecto. A partir de las investigaciones de Borom también se sabe que el material vitrocerámico que contiene metasilicato de litio como fase principal presenta una resistencia reducida en comparación con la de un material vitrocerámico que sólo contiene una fase de disilicato de litio.

10 El documento D3 (documento US 2002/0010063) da a conocer un procedimiento para la preparación de productos de material vitrocerámico de disilicato de litio translúcidos conformados, que pueden utilizarse en particular como restauración dental (resumen). El procedimiento implica la preparación de un vidrio seguida por un tratamiento térmico (reivindicación 1) para obtener las denominadas "piezas en bruto" (párrafo 78). La composición del material vitrocerámico comprende ZnO.

15 Se ha encontrado además que la presencia de ZnO en materiales vitrocerámicos de silicato de litio de la técnica anterior no es deseable especialmente cuando deben producirse restauraciones dentales altamente translúcidas. En tales circunstancias, el fuerte efecto opalescente provocado por ZnO resulta evidente y da como resultado propiedades ópticas inaceptables para una restauración que debe imitar el material de diente natural.

20 Por tanto, un objetivo de la presente invención es eliminar estas desventajas y en particular proporcionar un material que pueda conformarse fácilmente mediante procedimientos de recorte y fresado asistido por ordenador y que pueda convertirse posteriormente en un producto dental de alta resistencia que también presente una alta durabilidad química y excelentes propiedades ópticas y muestre una contracción drásticamente reducida durante dicha conversión final, y que logre todas estas propiedades sin la necesidad de ZnO como componente.

25 Este objetivo se logra mediante el procedimiento para preparar una restauración dental según las reivindicaciones 1 a 23. La invención también se refiere a la utilización de un vidrio o material vitrocerámico de silicato de litio según las reivindicaciones 24 a 28.

30 Se ha mostrado sorprendentemente que utilizando un vidrio de partida con una composición muy específica y un procedimiento específico es posible proporcionar en particular un material vitrocerámico que presenta metasilicato de litio metaestable (Li_2SiO_3) como fase cristalina principal en lugar de disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Este material vitrocerámico de metasilicato de litio presenta una baja resistencia y tenacidad y por tanto puede mecanizarse fácilmente para obtener la forma de restauraciones dentales incluso complicadas, pero tras tal mecanizado puede convertirse mediante un tratamiento térmico en un producto de material vitrocerámico de disilicato de litio con propiedades mecánicas espectaculares, excelentes propiedades ópticas, en particular una opalescencia fuertemente reducida, y una estabilidad química muy buena experimentando así tan sólo una contracción muy limitada.

35 El material vitrocerámico de silicato de litio utilizado según la invención comprende los siguientes componentes:

Componente	% en peso
SiO_2	64,0 - 75,0, en particular 64,0 - 73,0
Li_2O	13,0 - 17,0
K_2O	2,0 - 5,0
Al_2O_3	0,5 - 5,0
Agente de nucleación	2,0 - 5,0
Me(II)O	0 - 3,0

40 siendo el Me(II)O seleccionado de entre al menos uno de entre CaO , BaO , MgO y SrO ,

y comprende menos del 0,1% en peso de ZnO,

y comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal.

5

Se prefiere que el material vitrocerámico esté esencialmente libre de ZnO.

Es sorprendente que incluso sin la presencia de ZnO el material vitrocerámico utilizado según la invención cumple con los múltiples requisitos mencionados. Esto fue posible mediante la selección de los otros componentes y sus cantidades y preferentemente mediante las razones de algunos de estos componentes entre sí.

10

Los materiales vitrocerámicos utilizados según la invención comprenden metasilicato de litio como fase cristalina principal. Tales materiales vitrocerámicos también se denominan a continuación materiales vitrocerámicos de metasilicato de litio.

15

También se ha encontrado que es beneficioso si el material vitrocerámico comprende del 0 al 2,0 y preferentemente del 0 al 1,5% en peso de Me(II)O. Me(II)O se selecciona en particular de entre al menos uno de entre CaO y MgO. Materiales vitrocerámicos particularmente preferidos comprenden del 0,1 al 1,0% en peso de MgO.

20

El agente de nucleación es preferentemente al menos uno de P₂O₅ y compuestos de los elementos Pt, Ag, Cu y W. Sirve para inducir la formación de cristales de metasilicato de litio y es preferentemente P₂O₅.

Además, se mostró que una razón molar específica de SiO₂ con respecto a Li₂O sirve para garantizar que tras el tratamiento térmico necesario de un vidrio de partida correspondiente se producen principalmente metasilicato de litio y disilicato de litio, respectivamente. Esto tiene una importancia particular. Mientras que un material vitrocerámico de metasilicato de litio esencialmente libre de disilicato de litio da como resultado particularmente una maquinabilidad excelente, una restauración de disilicato de litio esencialmente libre del metasilicato de litio que puede disolverse fácilmente presenta una estabilidad química muy buena.

25

30

Por tanto, se encontró preferible que la razón molar de SiO₂ : Li₂O sea de al menos 2,2 : 1, preferentemente de al menos 2,3 : 1, y lo más preferentemente que esté en el intervalo de 2,3 : 1 a 2,5 : 1.

Además, investigaciones revelaron que la razón molar de Al₂O₃ : K₂O es significativa para obtener la translucidez deseada y la cristalización predominante de metasilicato de litio.

35

Se prefiere que la razón molar de Al₂O₃ : K₂O esté en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2,0 y preferentemente sea de desde 1 : 1 hasta 1 : 2,0.

También existen intervalos preferidos para las cantidades de componentes del material vitrocerámico utilizado según la invención. Éstos pueden utilizarse independientemente unas de otras.

40

Se prefiere que el material vitrocerámico comprenda del 2,5 al 5,0% en peso de Al₂O₃.

También se prefiere que el material vitrocerámico comprenda del 70,0 al 73,0% en peso de SiO₂.

45

También se prefiere que el material vitrocerámico comprenda del 0 al 4,0, preferentemente del 0,1 al 4,0, más preferentemente del 1,0 al 4,0 y lo más preferentemente del 1,5 al 3,0% en peso de ZrO₂. Si se pone énfasis en lograr una alta resistencia del material cerámico de disilicato de litio final, entonces resulta ventajoso del 0 al 2,0% en peso de ZrO₂.

50

Se prefiere además que el material vitrocerámico comprenda al menos uno de los siguientes componentes en una cantidad de

Componente	% en peso
Li ₂ O	14,0 - 16,0
K ₂ O	3,0 - 4,5
óxidos de metal colorantes y fluorescentes	0 - 7,5, preferentemente 0,5 - 3,5.

5 El metal de los óxidos de metal colorantes y fluorescentes se selecciona preferentemente de entre el grupo de elementos f y en particular del grupo de Ta, Tb, Y, La, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe y Mn. Los óxidos colorantes o fluorescentes garantizan que el color del producto dental final corresponde con el del material de diente natural del paciente en cuestión.

Además, el material vitrocerámico puede comprender como componente adicional Na_2O en una cantidad del 0 al 2,0% en peso.

10 También pueden estar presentes componentes adicionales para potenciar la procesabilidad técnica del vidrio. Por tanto, tales componentes adicionales pueden ser en particular compuestos tales como B_2O_3 y F que en general representan del 0 al 5,0% en peso.

15 Generalmente la cantidad de metasilicato de litio es del 20 al 80% en volumen. Se ha mostrado sorprendentemente que debe estar presente una parte en volumen específica de metasilicato de litio para lograr excelentes propiedades de procesamiento. Por tanto, se prefiere adicionalmente que la fase cristalina de metasilicato de litio forme del 20 al 50% en volumen y en particular del 30 al 40% en volumen del material vitrocerámico de silicato de litio. Tal parte del volumen conduce a que los cristales estén presentes bastante alejados unos de otros y por tanto se evita una resistencia demasiado alta del material vitrocerámico.

20 Si se pone énfasis en lograr una alta resistencia del material cerámico de disilicato de litio, entonces la fase de metasilicato de litio forma preferentemente más del 50 y hasta el 80% en volumen del material vitrocerámico de silicato de litio.

25 Los cristales de metasilicato de litio son preferentemente de forma laminar o de plaquetas. Esto conduce a una maquinabilidad muy buena del material vitrocerámico de metasilicato de litio sin utilizar alta energía y sin rotura no controlada. Este último aspecto de rotura no controlada se conoce por ejemplo a partir de vidrios que generalmente no son adecuados para mecanizado. Se supone que la morfología preferida de los cristales de metasilicato de litio también es responsable de la resistencia de borde sorprendentemente alta de los productos, por ejemplo restauraciones dentales complicadas, que pueden fabricarse a partir del material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención.

30 El material vitrocerámico de silicato de litio utilizado según la invención está preferentemente en forma de una pieza en bruto. La pieza en bruto adopta habitualmente la forma de un pequeño cilindro o un bloque rectangular. La forma exacta depende del aparato específico utilizado para el mecanizado asistido por ordenador deseado de la pieza en bruto.

35 Tras el mecanizado, el material vitrocerámico de silicato de litio presenta preferentemente la forma de una restauración dental, tal como una restauración intracoronaria, una restauración extracoronaria (en inglés, "onlay"), un puente, un pilar, una carilla, un laminado, una faceta, una corona, una corona parcial, una estructura o una cofia.

40 Un material vitrocerámico de silicato de litio que comprende disilicato de litio como fase cristalina principal puede formarse en un procedimiento en el que el metasilicato de litio de un material vitrocerámico utilizado según la invención se convierte en cristales de disilicato de litio.

45 Un producto dental fabricado de material vitrocerámico de disilicato de litio puede formarse en un procedimiento en el que el metasilicato de litio de un material vitrocerámico utilizado según la invención se convierte en cristales de disilicato de litio.

50 El material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención se prepara preferentemente mediante un procedimiento que comprende

- (a) producir un vidrio de partida que contiene los componentes del material vitrocerámico,
- 55 (b) someter el vidrio de partida a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura para dar un producto de vidrio que contiene núcleos aptos para formar cristales de metasilicato de litio,

(c) someter el producto de vidrio a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura que es superior a la primera temperatura para obtener el material vitrocerámico de silicato de litio con metasilicato de litio como fase cristalina principal.

5 En la etapa (a), habitualmente se produce una masa fundida de un vidrio de partida que contiene los componentes del material vitrocerámico. Con este fin se prepara una mezcla correspondiente de materiales de partida adecuados, tales como carbonatos, óxidos y fosfatos, y se calienta hasta temperaturas, en particular, de 1300 a 1600°C, durante de 2 a 10 horas. Con el fin de obtener un grado de homogeneidad particularmente alto, la masa fundida de vidrio obtenida puede verterse en agua para formar gránulos de vidrio y los gránulos de vidrio obtenidos se funden de nuevo.

10 Se prefiere además enfriar la masa fundida del vidrio de partida, tal como hasta temperatura ambiente, antes de someterla a la etapa (b). La masa fundida del vidrio de partida también se vierte habitualmente en un molde para formar una pieza en bruto de vidrio de partida.

15 En algunos casos resulta conveniente controlar un procedimiento de enfriamiento de tal manera que no sólo relaja el vidrio, sino que también realiza el primer tratamiento térmico de la etapa (b).

20 En la etapa (b) se somete el vidrio de partida a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura para provocar la formación de núcleos para cristales de metasilicato de litio. Preferentemente, este primer tratamiento térmico comprende calentar el vidrio de partida hasta una temperatura de 500 a 600°C durante un periodo de aproximadamente 10 minutos a 3 horas. Esto da como resultado la formación de un gran número de núcleos que garantizan un crecimiento de cristales muy satisfactorio. También garantiza que en el procesamiento adicional tras la etapa (c) para obtener un material vitrocerámico de disilicato de litio puede obtenerse una estructura de disilicato de litio muy homogénea.

25 También es ventajoso que el segundo tratamiento térmico en la etapa (c) comprenda calentar el producto de vidrio hasta una segunda temperatura de 570°C a 750°C, preferentemente de 570 a 670°C, y más preferentemente hasta aproximadamente 650°C.

30 Se ha mostrado además sorprendentemente que temperaturas relativamente altas conducen a altas cantidades de metasilicato de litio lo que a su vez conducen a una alta cantidad de disilicato de litio en el tercer tratamiento térmico. Tales altas cantidades de disilicato de litio confieren una alta resistencia al material cerámico. Por tanto, si se pone énfasis en lograr un producto final con alta resistencia, entonces es ventajoso llevar a cabo el segundo tratamiento térmico a de 680°C a 720°C, y preferentemente de 690°C a 710°C y más preferentemente a aproximadamente 700°C.

35 Dependiendo de la composición específica de un vidrio de partida seleccionado, el experto en la materia puede, por medio de análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y de difracción de rayos X, determinar condiciones adecuadas en las etapas (b) y (c) para dar como resultado materiales vitrocerámicos que presentan la morfología y el tamaño deseados de los cristales de metasilicato de litio. Además, estos análisis también permiten la identificación de condiciones que evitan o limitan la formación de otras fases cristalinas indeseables, tales como del disilicato de litio de alta resistencia, o de cristobalita y fosfato de litio.

40 Habitualmente, el vidrio de partida de la etapa (a), el producto de vidrio de la etapa (b), o preferentemente el material vitrocerámico de metasilicato de litio de la etapa (c) se conforma con una geometría deseada mediante mecanizado o mediante prensado en caliente. El mecanizado se realiza en particular mediante rectificado, recorte o fresado y preferentemente se controla mediante un ordenador utilizando dispositivos de fresado basados en CAD/CAM. Esto permite un tratamiento del paciente denominado en la consulta por parte del dentista.

45 Una ventaja particular del material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención es que puede conformarse mediante mecanizado sin el desgaste excesivo de las herramientas observado con los materiales tenaces y de alta resistencia de la técnica anterior. Esto se muestra en particular mediante la fácil posibilidad de pulir y recortar los materiales vitrocerámicos utilizados según la invención. Tales procedimientos de pulido y recorte requieren por tanto menos energía y menos tiempo para preparar un producto aceptable que presenta la forma de restauraciones dentales incluso muy complicadas.

Además, el material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención puede procesarse ventajosamente para obtener un material vitrocerámico de disilicato de litio de alta resistencia, que habitualmente presenta un contenido del 50 al 85% en volumen y preferentemente del 65 al 80% en volumen de fase de disilicato de litio cristalino.

5 Esto se realiza preferentemente mediante un procedimiento en el que el material vitrocerámico de metasilicato de litio preparado de la etapa (c) se somete a un tercer tratamiento térmico a una tercera temperatura de 830 a 880°C durante un periodo de 10 a 60 minutos. Este tratamiento térmico también puede realizarse cuando se prensa en caliente el material vitrocerámico de metasilicato de litio para lograr una conformación.

10 Por tanto, el material vitrocerámico de metasilicato de litio puede procesarse adicionalmente para obtener el material vitrocerámico de disilicato de litio de la forma deseada por ejemplo mediante (i) CAD/CAM y un tratamiento térmico o (ii) un prensado en caliente. Esto es muy ventajoso para el usuario.

15 También es posible utilizar con estos fines un vidrio de silicato de litio correspondiente que comprende núcleos aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio. Este vidrio es un precursor del material vitrocerámico de metasilicato de litio y el material vitrocerámico de disilicato de litio utilizado según la invención. La invención también se refiere a la utilización de un vidrio de este tipo. Puede obtenerse mediante el procedimiento anterior en la etapa (b). Este vidrio de silicato de litio utilizado según la invención comprende los siguientes componentes:

20

Componente	% en peso
SiO ₂	del 64,0 al 75,0, en particular 64,0 - 73,0
Li ₂ O	13,0 - 17,0
K ₂ O	2,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	0,5 - 5,0
Agente de nucleación	2,0 - 5,0
Me(II)O	0 - 3,0

siendo el Me(II)O seleccionado de entre al menos uno de entre CaO, BaO, MgO y SrO,

25 y comprende menos del 0,1% en peso de ZnO, y comprende núcleos aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio.

30 Para fabricar una restauración dental mediante la técnica de prensado en caliente, se prefiere utilizar un lingote de vidrio de silicato de litio utilizado según la invención que presenta núcleos para metasilicato de litio. Este lingote se calienta hasta aproximadamente de 700 a 1200°C para convertirlo en un estado viscoso. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo en un horno especial (EP 500®, EP 600®, Ivoclar Vivadent AG). Se incrusta el lingote en un material de revestimiento especial. Durante el tratamiento térmico el lingote se cristalizará. La fase cristalina principal es entonces el disilicato de litio. El material vitrocerámico viscoso fluye a una presión de 1 a 4 MPa al interior de la cavidad del material de revestimiento para obtener la forma deseada de la restauración dental. Tras enfriar el molde de revestimiento hasta temperatura ambiente, puede liberarse la restauración de disilicato de litio mediante chorro de arena. La restauración puede recubrirse adicionalmente con un vidrio o un material vitrocerámico mediante sinterización o una técnica de prensado en caliente para obtener la restauración dental finalizada con estética natural.

35 Puede aplicarse la misma técnica de prensado en caliente al material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención que se convertirá en material vitrocerámico de disilicato de litio.

40 Un método preferido para convertir el material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención en una restauración dental de material vitrocerámico de disilicato de litio mediante la técnica CAD/CAM utiliza piezas en bruto de material vitrocerámico de metasilicato de litio, por ejemplo bloques, que presentan una resistencia de aproximadamente 80 a 150 MPa. Éstos pueden mecanizarse fácilmente en una unidad de CAM tal como Cerec 2® o Cerec 3® (Sirona, Alemania). También son adecuadas máquinas fresadoras más grandes tales como DCS precimill® (DCS, Suiza). Por tanto, el bloque se coloca en la cámara de rectificado mediante un elemento de sujeción fijado o integrado. La construcción de CAD de la restauración dental se realiza mediante un procedimiento de exploración o una cámara óptica en combinación con una herramienta de software. El procedimiento de fresado necesita para una unidad aproximadamente de 10 a 15 minutos. Unidades fresadoras copiadoras tales como Celay®

50

(Celay, Suiza) también son adecuadas para mecanizar los bloques. En primer lugar, se fabrica una copia 1:1 de la restauración deseada en cera dura. Entonces se explora mecánicamente el modelo de cera y se transmite mecánicamente 1:1 a la herramienta de rectificado. Por tanto, el procedimiento de rectificado no se controla por un ordenador. La restauración dental fresada tiene que someterse al tercer tratamiento térmico para obtener el material vitrocerámico de disilicato de litio deseado con alta resistencia y color similar al diente. El producto puede recubrirse adicionalmente con un vidrio o un material vitrocerámico mediante técnica de sinterizado o prensado en caliente para obtener la restauración dental final con estética natural.

El material vitrocerámico de metasilicato de litio utilizado según la invención también puede utilizarse para recubrir una restauración dental. El recubrimiento se realiza preferentemente mediante prensado en caliente del material vitrocerámico de metasilicato de litio sobre la restauración.

Se encontró sorprendentemente que el material vitrocerámico de metasilicato de litio fácilmente mecanizable utilizado según la invención puede convertirse mediante un tratamiento térmico adicional en un producto de material vitrocerámico de disilicato de litio que también presenta excelentes propiedades ópticas. La conversión en un material vitrocerámico de disilicato de litio está asociada con una contracción lineal muy pequeña de tan sólo aproximadamente del 0,2 al 0,3%, lo cual es prácticamente despreciable en comparación con una contracción lineal de hasta el 30% cuando se sinterizan materiales cerámicos. El material vitrocerámico de disilicato de litio obtenido no sólo presenta excelentes propiedades mecánicas, tales como alta resistencia, sino que también muestra otras propiedades requeridas para un material para restauraciones dentales. Se enfatiza que estas propiedades se logran sin la necesidad de ZnO como componente que puede ser perjudicial para restauraciones específicas en vista de su fuerte efecto opalescente.

Por tanto, finalmente se obtiene un producto que presenta todas las propiedades mecánicas, ópticas y de estabilidad beneficiosas haciendo que los materiales cerámicos de disilicato de litio sean atractivos para su utilización como materiales de restauración dental. Sin embargo, estas propiedades se logran sin las desventajas de los materiales convencionales cuando se conforman utilizando un procedimiento basado en CAD/CAM, en particular el desgaste excesivo de las herramientas de fresado y recorte.

A continuación se explica la invención con más detalle basándose en ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 8

Se preparó un total de 8 materiales vitrocerámicos de metasilicato de litio diferentes utilizados según la invención con las composiciones químicas facilitadas en la tabla I, utilizando el segundo tratamiento térmico indicado. Entonces se convirtieron los materiales vitrocerámicos obtenidos en los materiales vitrocerámicos de disilicato de litio correspondientes utilizando el tercer tratamiento térmico indicado.

En primer lugar, se fundieron muestras de los vidrios de partida correspondientes en un crisol de platino-rodio a una temperatura de 1450°C y durante un periodo de 40 minutos. Se vertió la masa fundida de vidrio en agua y se fundieron de nuevo los gránulos obtenidos, tras el secado, a 1500°C. Entonces se vertieron las masas fundidas de vidrio obtenidas en moldes de grafito para dar bloques. Tras la relajación de los bloques de vidrio a de 500 a 600°C durante de 10 minutos a 3 horas, se sometieron al segundo tratamiento térmico dado. Antes de realizar el tercer tratamiento térmico, se comprobó la maquinabilidad de los bloques mediante fresado en una máquina fresadora CAD-CAM (es decir CEREC 3®). Finalmente, se realizó el tercer tratamiento térmico indicado. Se identificaron las fases cristalinas presentes tras el segundo y el tercer tratamiento térmico mediante técnicas de XRD y se facilitan en la tabla I.

Además, se evaluó visualmente la opalescencia de los productos y se determinó el valor de contraste CR según la regla BS 5612 (regla británica) utilizando un colorímetro espectral (Minolta CM-3700d). Se determinó la estabilidad química en ácido acético así como la estabilidad en saliva artificial. Los datos correspondientes se encuentran en la siguiente tabla II y muestran en particular la sorprendente combinación de una ausencia de opalescencia junto con una alta translucidez y estabilidad. La composición de la saliva artificial se facilita en la tabla III.

Los datos obtenidos muestran que los materiales vitrocerámicos de metasilicato de litio utilizados según la invención

combinan una maquinabilidad muy buena y alta resistencia de borde con la fácil posibilidad de convertirlos mediante un sencillo tratamiento térmico en materiales vitrocerámicos de disilicato de litio que presentan una resistencia a la flexión muy alta así como una excelente durabilidad química y buena translucidez, todas las cuales son propiedades que hacen que sean muy atractivos como materiales útiles para la fabricación de restauraciones dentales.

5

Ejemplos 9 a 12

Se prepararon cuatro materiales vitrocerámicos utilizados según la invención de manera análoga a los ejemplos 1 a 8. Sin embargo, el esquema de tratamiento térmico fue diferente. Además, se sometió cada material a los esquemas denominados "ciclo A" y "ciclo B" que se diferencian en la temperatura utilizada para la cristalización de metasilicato de litio, concretamente de 650°C y 700°C, respectivamente.

10

En la tabla IV se facilitan detalles en cuanto a los materiales preparados y sometidos a prueba así como sus propiedades. Resulta evidente que el tratamiento del "ciclo B" que utiliza una temperatura de 700°C para la cristalización de metasilicato de litio conduce a materiales vitrocerámicos de disilicato de litio que presentan excelentes resistencias.

15

Tabla I

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Razón molar								
SiO ₂ :Li ₂ O	2,39:1	2,39:1	2,4:1	2,39:1	2,39:1	2,39:1	2,39:1	2,39:1
Al ₂ O ₃ :K ₂ O	1:1,0	1:1,0	1:1,2	1:1,20	1:1,35	1:1,50	1:1,70	1:1,30
	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)	% en peso (% en moles)
SiO ₂	72,21 (66,12)	70,64 (65,62)	70,52 (65,52)	70,78 (65,57)	70,78 (65,56)	70,78 (65,56)	70,78 (65,55)	70,78 (65,29)
K ₂ O	3,16 (1,85)	3,09 (1,83)	3,81 (2,26)	3,76 (2,22)	3,96 (2,34)	4,16 (2,46)	4,36 (2,58)	3,36 (1,98)
Li ₂ O	14,99 (27,60)	14,68 (27,43)	14,64 (27,35)	14,7 (27,38)	14,7 (27,38)	14,7 (27,37)	14,7 (27,37)	14,7 (27,26)
Al ₂ O ₃	3,45 (1,86)	3,38 (1,85)	3,35 (1,83)	3,38 (1,85)	3,18 (1,74)	2,98 (1,63)	2,78 (1,52)	2,78 (1,51)
P ₂ O ₅	3,28 (1,27)	3,21 (1,26)	3,2 (1,26)	3,21 (1,26)	3,21 (1,26)	3,21 (1,26)	3,21 (1,26)	3,21 (1,25)
ZrO ₂	2,91 (1,30)	3,00 (1,36)	2,5 (1,13)	1,8 (0,81)	1,8 (0,81)	1,80 (0,81)	1,8 (0,81)	1,8 (0,81)
CeO ₂		1,88 (0,61)	1,86 (0,60)	2,00 (0,65)	2,00 (0,65)	2,00 (0,65)	2,00 (0,65)	2,00 (0,65)
V ₂ O ₅		0,12 (0,04)	0,12 (0,04)	0,07 (0,02)	0,07 (0,02)	0,07 (0,02)	0,07 (0,02)	0,07 (0,02)
MnO ₂				0,03 (0,02)	0,03 (0,02)	0,03 (0,02)	0,03 (0,02)	0,03 (0,02)
Er ₂ O ₃				0,12 (0,017)	0,12 (0,017)	0,12 (0,017)	0,12 (0,017)	0,12 (0,017)
MgO				0,15 (0,21)	0,15 (0,21)	0,15 (0,21)	0,15 (0,21)	0,15 (0,21)
CaO								1,00 (0,99)
Fases cristalinas tras:								
Segundo tratamiento térmico: 20/650°C	Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅ *	Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅ *	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅ *				
Tercer tratamiento térmico: 10/850°C	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *	Li ₂ Si ₂ O ₅ Li ₃ PO ₄ *

Tabla II

Ejemplo	1	2	3	4	6
Valor de CR, regla BS-5612 (1978)	40,4	37,0	50,0	59,3	58,8
Opalescencia	No	No	No	No	No
Estabilidad química en ácido acético (24 h / 80°C, pérdida de masa en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	9	18	48	3	9
Estabilidad química en saliva (7 d / 60°C, pérdida de masa en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	13	17	28	27	17

Tabla III:

5

Composición de la saliva artificial

Componente	Cantidad en mg en un total de 500 ml de H ₂ O
NaCl	125,64
KCl	963,9
NH ₄ Cl	178,0
CaCl ₂ · 2H ₂ O	227,8
KSCN	189,2
CO(NH ₂) ₂	200,0
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	336,2
NaHCO ₃	630,8
KH ₂ PO ₄	654,5

Tabla IV

10

Ejemplo	9	10	11	12
SiO ₂	74,37	72,89	72,21	71,40
K ₂ O	3,26	3,18	3,16	3,13
Li ₂ O	15,44	15,13	14,99	14,79
Al ₂ O ₃	3,55	3,48	3,45	3,41
P ₂ O ₅	3,38	3,31	3,28	3,22
ZrO ₂	0,00	2,01	2,91	4,05
Todos los valores anteriores en % en peso				
SiO ₂ :Li ₂ O (% de razón molar)	2,39	2,40	2,39	2,40
Ciclo A:	(1) 500°C / 10 min + (2) 650°C / 20 min + (3) 850°C / 10 min*)			
Resistencia a la flexión biaxial/MPa	786 +/- 92	515 +/- 54	522 +/- 82	479 +/- 36
Razón de contraste	0,80	0,56	0,43	0,36
Ciclo B:	(1) 500°C / 10 min + (2) 700°C / 20 min + (3) 850°C / 10 min *)			
Resistencia a la flexión biaxial/MPa	828 +/- 104	659 +/- 75	608 +/- 90	694 +/- 113
Razón de contraste	0,83	0,63	0,53	0,41
*)	(1) Nucleación en el vidrio (2) Cristalización de metasilicato de Li (3) Cristalización de disilicato de Li a partir de metasilicato de Li			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una restauración dental, en el que se utiliza un material vitrocerámico de silicato de litio que comprende los siguientes componentes:

5

Componente	% en peso
SiO ₂	64,0 - 75,0, preferentemente 64,0 - 73,0
Li ₂ O	13,0 - 17,0
K ₂ O	2,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	0,5 - 5,0
Agente de nucleación	2,0 - 5,0
Me(II)O	0 - 3,0

y que comprende menos del 0,1% en peso de ZnO,

siendo el Me(II)O seleccionado de entre al menos uno de entre CaO, BaO, MgO y SrO,

10

y que comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material vitrocerámico está esencialmente libre de ZnO.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el material vitrocerámico comprende del 0 al 2,0 y preferentemente del 0 al 1,5% en peso de Me(II)O.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Me(II)O se selecciona de entre al menos uno de entre CaO y MgO.

20

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material vitrocerámico comprende del 0,1 al 1,0% en peso de MgO.

25

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la razón molar de SiO₂ : Li₂O es de al menos 2,2 : 1, preferentemente de al menos 2,3 : 1, y lo más preferentemente está en el intervalo de 2,3 : 1 a 2,5 : 1.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la razón molar de Al₂O₃ : K₂O está en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2,0 y preferentemente de 1 : 1 a 1 : 2,0.

30

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material vitrocerámico comprende del 2,5 al 5,0% en peso de Al₂O₃.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material vitrocerámico comprende del 70,0 al 73,0% en peso de SiO₂.

35

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material vitrocerámico comprende del 0 al 4,0, preferentemente del 0,1 al 4,0, más preferentemente del 1,0 al 4,0 y lo más preferentemente del 1,5 al 3,0% en peso de ZrO₂.

40

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material vitrocerámico comprende al menos uno de los siguientes componentes en una cantidad de:

ES 2 489 523 T3

Componente	% en peso
Li ₂ O	14,0 - 16,0
K ₂ O	3,0 - 4,5
óxidos de metal colorantes y fluorescentes	0,5 - 7,5, preferentemente 0,5 - 3,5

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material vitrocerámico comprende además al menos uno de los siguientes componentes adicionales

Componente	% en peso
Na ₂ O	0 - 2,0
B ₂ O ₃	0 - 5,0
F	0 - 5,0

5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el agente de nucleación es al menos uno de entre P₂O₅ y compuestos de los elementos Pt, Ag, Cu y W.

10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el metasilicato de litio forma más del 50 y hasta el 80% en volumen del material vitrocerámico de silicato de litio.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el material vitrocerámico está en forma de una pieza en bruto.

15 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la restauración dental es una restauración intracoronaria, una restauración extracoronaria, un puente, un pilar, una carilla, un laminado, una faceta, una corona, una corona parcial, una estructura o una cofia.

20 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la restauración dental comprende disilicato de litio como fase cristalina principal.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el material vitrocerámico de metasilicato de litio se prepara mediante las acciones siguientes:

25 (a) producir un vidrio de partida que contiene los componentes del material vitrocerámico,
 (b) someter el vidrio de partida a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura para obtener un producto de vidrio que contiene núcleos aptos para formar cristales de metasilicato de litio,

30 (c) someter el producto de vidrio a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura que es superior a la primera temperatura para obtener el material vitrocerámico de silicato de litio con metasilicato de litio como la fase cristalina principal.

35 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el primer tratamiento térmico en la etapa (b) comprende calentar el vidrio de partida hasta una temperatura comprendida entre 500 y 600°C durante un periodo comprendido entre aproximadamente 10 minutos y 3 horas.

40 20. Procedimiento según la reivindicación 18 o 19, en el que el segundo tratamiento térmico en la etapa (c) comprende calentar el producto de vidrio hasta una segunda temperatura comprendida entre 680° y 720°C, preferentemente entre 690 y 710°C, y más preferentemente hasta aproximadamente 700°C.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que el vidrio de partida de la etapa (a), el

producto de vidrio de la etapa (b) o el material vitrocerámico de metasilicato de litio de la etapa (c) se conforma con una geometría deseada mediante mecanizado o mediante prensado en caliente.

5 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que el mecanizado se realiza mediante rectificado, recorte o fresado.

10 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, que comprende además someter el material vitrocerámico de silicato de litio de la etapa (c) a un tercer tratamiento térmico a una tercera temperatura comprendida entre 830 y 880°C durante un periodo comprendido entre 10 y 60 minutos.

24. Utilización del material vitrocerámico definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la preparación de una restauración dental.

15 25. Utilización de un material vitrocerámico de silicato de litio para la preparación de una restauración dental, en la que el material vitrocerámico de silicato de litio comprende los siguientes componentes:

Componente	% en peso
SiO ₂	64,0 - 73,0
Li ₂ O	13,0 - 17,0
K ₂ O	2,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	0,5 - 5,0
Agente de nucleación	2,0 - 5,0
Me(II)O	0 - 1,5

en la que la razón molar de Al₂O₃ : K₂O está en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2,0,

20 siendo el Me(II)O seleccionado de entre al menos uno de entre CaO, BaO, MgO y SrO,

y comprende menos del 0,1% en peso de ZnO.

25 26. Utilización de un vidrio de silicato de litio para la preparación de una restauración dental, en la que el vidrio de silicato de litio comprende los siguientes componentes:

Componente	% en peso
SiO ₂	64,0 - 73,0
Li ₂ O	13,0 - 17,0
K ₂ O	2,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	0,5 - 5,0
Agente de nucleación	2,0 - 5,0
Me(II)O	0 - 1,5

en la que la razón molar de Al₂O₃ : K₂O está en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2,0,

30 siendo el Me(II)O seleccionado de entre al menos uno de entre CaO, BaO, MgO y SrO,

y comprende menos del 0,1% en peso de ZnO, y comprende núcleos aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio.

35 27. Utilización según la reivindicación 26, en la que la razón molar de SiO₂ : Li₂O es de al menos 2,2 : 1, preferentemente de al menos 2,3 : 1 y lo más preferentemente está en el intervalo de 2,3 : 1 a 2,5 : 1.

28. Utilización según la reivindicación 26 o 27, en la que la razón molar de Al₂O₃ : K₂O está en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 2,0.

40