

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 551 433**

(51) Int. Cl.:

C03C 10/12 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01)
A61K 6/02 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2011 E 13179987 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2664594**

(54) Título: **Cerámica de vidrio de silicato de litio y vidrio que contiene ZrO₂**

(30) Prioridad:

16.04.2010 EP 10160222

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

19.11.2015

(73) Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI

(72) Inventor/es:

RITZBERGER, CHRISTIAN;
DELLAGIACOMO, RICARDO;
SCHWEIGER, MARCEL;
BÜRKE, HARALD;
HÖLAND, WOLFRAM y
RHEINBERGER, VOLKER

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 551 433 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

Cerámica de vidrio de silicato de litio y vidrio que contiene ZrO₂.

5 La invención se refiere a la utilización de cerámica de vidrio de silicato de litio y vidrio de silicato de litio, que contienen ZrO₂ y son aptos en particular para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio.

10 Las cerámicas de vidrio de óxido de circonio se distinguen por su excelente biocompatibilidad y sus excelentes propiedades mecánicas, por lo cual se han utilizado en los últimos años de forma progresiva como material para implantes y prótesis, pero también como materiales estructurales para restauraciones dentales. Para tal fin, se utilizan mayoritariamente cerámicas a base de óxido de circonio parcialmente estabilizado.

15 En muchos casos, es deseable cambiar la superficie de la cerámica de óxido de circonio recubriendola con otro material. Especialmente en la fabricación de restauraciones dentales a base de cerámicas de óxido de circonio, se utiliza un recubrimiento de este tipo regularmente, con el fin de conferir a la restauración las propiedades ópticas deseadas.

20 Para el recubrimiento o revestimiento de cerámicas oxídicas, tales como cerámicas de óxido de circonio, ya se han utilizado cerámicas de vidrio anteriormente. Entre éstas, se incluyen cerámicas a base de feldespato o cerámicas de vidrio de fluoroapatita.

25 Además, se conocen cerámicas de vidrio de disilicato de litio, que, debido a su alta translucidez y sus muy buenas propiedades mecánicas se utilizan en particular en el sector dental, donde se utilizan mayoritariamente para la fabricación de coronas dentales y puentes pequeños.

30 El documento EP 1 505 041 describe cerámicas de vidrio de silicato de litio que pueden contener adicionalmente un 0 a un 2% en peso de ZrO₂. Las mismas se procesan, en particular en forma de cerámicas de vidrio de silicato de litio, por medio de los procedimientos CAD/CAM para dar las restauraciones dentales deseadas, que a continuación se someten a un tratamiento térmico para convertir la fase de metasilicato en la fase de disilicato de alta resistencia.

35 Las cerámicas pueden utilizarse también para el sobreimpresionado de restauraciones cerámicas.

El documento EP 1 688 398 describe cerámicas de vidrio de silicato de litio similares que esencialmente están libres de ZnO y pueden contener, además de otros componentes, un 0 a un 4% en peso de ZrO₂. Sin embargo, para conseguir altas resistencias, se prefieren pequeñas cantidades comprendidas entre un 0 y un 2% en peso de ZrO₂.

40 Dichas cerámicas de vidrio sirven también en particular para la fabricación de restauraciones dentales tras un procesamiento mecánico por medio de CAD/CAM.

45 Sin embargo, dichas cerámicas de vidrio de silicato de litio conocidas del estado de la técnica adolecen del inconveniente de que no son aptas para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio, en particular por medio de un proceso de sobreimpresionado en estado viscoso, porque dicho sobreimpresionado por medio del proceso de flujo viscoso produce grietas y perforaciones en la cerámica de vidrio. Por lo tanto, un conjunto de este tipo no presenta las propiedades mecánicas imprescindibles especialmente para su utilización como material de restauración dental.

50 Además, del documento WO 2008/106958 se conocen cerámicas de vidrio con disilicato de litio como fase cristalina principal, que supuestamente son aptas para el revestimiento de las restauraciones dentales constituidas por dióxido de circonio estabilizado con ytrio. Sin embargo, dichas cerámicas de vidrio contienen cantidades de sólo hasta un 6,0% en peso de ZrO₂ y cantidades sustanciales de Na₂O. El ZrO₂ presente sólo sirve como agente nucleador tradicional junto con otros agentes nucleadores opcionalmente presentes tales como TiO₂, para efectuar la formación de la fase cristalina deseada de disilicato de litio.

55 Partiendo de los inconvenientes descritos anteriormente de las cerámicas de vidrio conocidas, la invención tiene por objetivo proporcionar una cerámica de vidrio que pueda estratificarse por prensado sobre una cerámica de vidrio de óxido de circonio, en particular por sobreimpresionado en estado viscoso, formando un recubrimiento que está esencialmente libre de grietas y perforaciones. Además, es deseable que la cerámica de vidrio sea capaz de formar un conjunto estable con la cerámica de óxido de circonio a recubrir y además debería disponer de propiedades ópticas y mecánicas para su utilización en particular como material de recubrimiento para restauraciones dentales, pero también como material para restauraciones dentales.

60 Dicho objetivo se consigue por medio de la utilización de una cerámica de vidrio de silicato de litio o de un vidrio de silicato de litio con gérmenes según una de las reivindicaciones 1 a 13. El objeto de la invención es también al procedimiento de recubrimiento de una restauración dental y en particular, de una cerámica de óxido de circonio según las reivindicaciones 14 y 15, y a la restauración dental recubierta según la reivindicación 16.

65 La cerámica de vidrio de silicato de litio utilizada según la invención se distingue por el hecho de que contiene entre un 8,0 y un 16,0% en peso de ZrO₂ y presenta metasilicato de litio o disilicato de litio como fase cristalina principal.

En otra forma de realización preferida, la cerámica de vidrio contiene en particular entre un 10,0 y un 16,0% en peso de ZrO_2 .

Además, se prefiere una cerámica de vidrio que contiene entre un 55,0 y un 71,0, preferentemente entre un 60,0 y un 71,0, y en particular entre un 60 y un 69% en peso de SiO_2 .

Además, se prefiere una cerámica de vidrio que contiene entre un 9,0 y un 17,0 y en particular entre un 11 y un 15% en peso de LiO_2 .

10 Además, resulta particularmente preferido si la cerámica de vidrio contiene entre un 0,5 y un 12,0 y en particular entre un 2,5 y un 7,0% en peso de un agente nucleador. Los agentes nucleadores se han seleccionado de entre el grupo constituido por P_2O_5 , TiO_2 , Nb_2O_5 , metales, por ejemplo Pt, Pd, Au y Ag, o mezclas de los mismos. De forma particularmente preferida, la cerámica de vidrio contiene P_2O_5 como agente nucleador. Sorprendentemente, en particular P_2O_5 como agente nucleador efectúa la formación de los cristales de disilicato de litio deseados y por otro lado evita sustancialmente la formación de fases cristalinas que contienen ZrO_2 , que podrían empeorar considerablemente la translucidez. Además, su utilización evita obviamente en mayor grado la formación de otras fases secundarias no deseadas.

20 La cerámica de vidrio utilizada según la invención contiene preferentemente un óxido de un metal alcalino adicional en una cantidad comprendida entre un 1,0 y un 7,0, preferentemente entre un 2,0 y un 7,0, y de forma particularmente preferida entre un 2,0 y un 5,0% en peso. El término "óxido de un metal alcalino adicional" denomina un óxido de un metal alcalino con la excepción de LiO_2 . El óxido de un metal alcalino adicional es en particular K_2O , Cs_2O y/o Rb_2O y de forma particularmente preferida es K_2O . Se supone que la utilización de K_2O , en comparación con el Na_2O utilizado en las cerámicas de vidrio convencionales, contribuye a reforzar la red de vidrio. Se prefiere que la cerámica de vidrio contenga menos de un 2,0, en particular menos de un 1,0, preferentemente menos de un 0,5 y de forma particularmente preferida que sustancialmente no contenga ningún Na_2O .

25 Además, se prefiere que la cerámica de vidrio contenga hasta un 5,0% en peso de un óxido de un metal alcalinotérreo, siendo el óxido de un metal alcalinotérreo en particular CaO , BaO , MgO , SrO o una mezcla de los mismos.

30 Además, se prefiere una cerámica de vidrio que contenga entre un 0,2 y un 10,0, en particular entre un 2,5 y un 7,0 y preferentemente entre un 2,5 y un 3,5% en peso de un óxido de elementos trivalentes, cuyo óxido se ha seleccionado en particular de entre el grupo constituido por Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 y mezclas de los mismos, y es preferentemente Al_2O_3 .

35 Se prefiere en particular una cerámica de vidrio que contenga por lo menos uno y preferentemente todos los siguientes componentes:

40 Componente % en peso

SiO_2	55,0 a 71,0
Li_2O	9,0 a 17,0
K_2O	1,0 a 7,0, en particular 2,0 a 5,0
Al_2O_3	0,5 a 5,0, en particular 2,5 a 3,5,
P_2O_5	0,5 a 12,0, en particular 2,5 a 7,0
ZrO_2	8,0 a 16,0.

50 La cerámica de vidrio utilizada según la invención puede contener unos componentes adicionales que se han seleccionado en particular de entre el grupo constituido por óxidos de elementos tetravalentes adicionales, óxidos de elementos pentavalentes adicionales, óxidos de elementos hexavalentes, aceleradores de fusión, colorantes y fluorescentes.

55 El término "óxidos de elementos tetravalentes adicionales" denomina unos óxidos de elementos tetravalentes con la excepción de SiO_2 y ZrO_2 . Entre los ejemplos de óxidos de elementos tetravalentes adicionales, se incluyen SnO_2 y GeO_2 .

60 El término "óxidos de elementos pentavalentes adicionales" denomina unos óxidos de elementos pentavalentes adicionales con la excepción de P_2O_5 . Un ejemplo de un óxido de elementos pentavalentes adicional es Bi_2O_5 .

Entre los ejemplos de óxidos de elementos hexavalentes, se incluyen WO_3 y MoO_3 .

65 Se prefiere una cerámica de vidrio que contiene por lo menos un óxido de elementos tetravalentes adicional, un óxido de elementos pentavalentes adicional o un óxido de elementos hexavalentes.

Entre los ejemplos de aceleradores de fusión, se incluyen fluoruros.

Entre los ejemplos de colorantes y fluorescentes, se incluyen óxidos de los elementos d y f, tales como por ejemplo los óxidos de Ti, Sc, Mn, Fe, Ag, Ta, W, Ce, Pr, Nd, Tb, Er y Yb.

5 El término "fase cristalina principal" utilizado a continuación denomina la fase cristalina que presenta el mayor porcentaje en volumen, relativo a las otras fases cristalinas.

10 La cerámica de vidrio utilizada según la invención presenta preferentemente metasilicato de litio como fase cristalina principal. En particular, la cerámica de vidrio contiene más de un 10% en volumen, preferentemente más de un 20% en volumen y de forma particularmente preferida más de un 30% en volumen, de cristales de metasilicato de litio, relativo a la cerámica de vidrio entera.

15 En una forma de realización preferida, la cerámica de vidrio presenta disilicato de litio como fase cristalina principal. En particular, la cerámica de vidrio contiene más de un 10% en volumen, preferentemente más de un 20% en volumen y de forma particularmente preferida más de un 30% en volumen, de cristales de disilicato de litio, relativo a la cerámica de vidrio entera.

20 La cerámica de vidrio de disilicato de litio utilizada según la invención se distingue por sus propiedades mecánicas particularmente buenas y puede prepararse por tratamiento térmico de la cerámica de vidrio de metasilicato de litio utilizada según la invención.

25 Sorprendentemente, se ha hallado que, a pesar de su alto contenido en ZrO_2 , la cerámica de vidrio de disilicato de litio utilizada según la invención presenta parámetros mecánicos ventajosos, tal como altos valores para la tenacidad a la rotura, y puede aplicarse a una cerámica de óxido de circonio por sinterizado o en particular prensado en estado viscoso, sin que ello ocasione tensiones en la cerámica de vidrio, que pueden manifestarse a través de grietas o perforaciones. Resulta particularmente sorprendente que se consigan dichas propiedades mecánicas tan buenas, a pesar de que la estructura de la cerámica de vidrio presenta cristales de disilicato de litio, que normalmente no están reticulados entre sí. En cambio, una reticulación de este tipo ocurre en las cerámicas de vidrio de disilicato de litio conocidas y se considera como la razón principal para sus altas resistencias. En la actualidad, se supone que el ZrO_2 en la cerámica de vidrio utilizada según la invención, al contrario de lo que pasa en los productos conocidos, no sirve como agente nucleador para otras fases cristalinas, sino que más bien refuerza la red de vidrio a través de poliedros de Zr-O incorporados en la misma. Dichos poliedros pueden ser unidades estructurales de $[ZrO_{6/2}]^{2-}$ o $[ZrO_{8/2}]^{4-}$, que funcionan como formadores de red o convertidores de red.

35 También resulta sorprendente que la cerámica de vidrio de disilicato de litio utilizada según la invención presente regularmente una buena translucidez a pesar de su alto contenido en ZrO_2 y que no ocurra ninguna separación de fases amorfía-amorfía en ella, por lo cual puede utilizarse para el recubrimiento estéticamente atractivo en particular de restauraciones dentales a base de cerámicas de óxido de circonio.

40 Los cristales de disilicato de litio presentes en la cerámica de vidrio de disilicato de litio utilizada según la invención presentan en particular la forma de plaquitas. Se supone que dicha morfología especial permite el conjunto de materiales con las cerámicas de óxido de circonio sin grietas. La formación de tensiones crítica en el conjunto de materiales durante la fase de enfriamiento térmico parece estar menos pronunciada en los cristales en forma de plaquitas que en las cerámicas de vidrio de disilicato de litio con sus cristales longitudinales o en forma de agujas. 45 Además, con la morfología de cristales en forma de plaquitas se consigue una buena tenacidad a la rotura, expresada por el coeficiente K_{IC} .

50 La cerámica de vidrio de disilicato de litio utilizada según la invención presenta en particular una tenacidad a la rotura, medida como valor K_{IC} , de por lo menos $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ y en particular de más de $1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Además de esto, presenta una alta resistencia a la rotura biaxial comprendida preferentemente entre 200 y 500 MPa. Además de esto, presenta una alta resistencia química, determinada a través de la pérdida de peso después del almacenamiento en ácido acético. La resistencia química es en particular de menos de $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Finalmente, presenta un coeficiente de dilatación térmica lineal en particular de menos de $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}\text{m/m}$, medido en el intervalo comprendido entre 100 y 500°C, que por tanto es regularmente menos que el de la cerámica de vidrio de óxido de circonio a recubrir.

55 La invención se refiere, asimismo, a la utilización de un vidrio de silicato de litio con organismos, que son aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal, conteniendo el vidrio los componentes de la cerámica de vidrio utilizados según la invención y descritos anteriormente según la invención. Por lo tanto, este vidrio contiene entre 8,0 y 16,0% en peso de ZrO_2 . Respecto a las formas de realización preferidas de este vidrio, se hace referencia a las formas de realización preferidas de las cerámicas de vidrio descritas anteriormente.

60 El vidrio con gérmenes utilizado según la invención puede ser producido mediante tratamiento térmico de un vidrio de partida compuesto de manera correspondiente. Un tratamiento térmico adicional permite formar la cerámica de vidrio de metasilicato de litio utilizada según la invención, que por su parte puede convertirse en la cerámica de vidrio de disilicato de litio descrita anteriormente por medio de un tratamiento térmico adicional. Por tanto, el vidrio de

partida, el vidrio con núcleos y la cerámica de vidrio de metasilicato de litio pueden considerarse como los precursores para la producción de la cerámica de vidrio de disilicato de litio de alta resistencia.

- 5 La cerámica de vidrio utilizada según la invención y el vidrio utilizado según la invención están presentes en particular en forma de polvos o piezas en bruto, puesto que en dichas formas pueden procesarse fácilmente. Sin embargo, pueden estar presentes también en forma de restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias (en inglés, "inlays"), restauraciones extracoronarias (en inglés, "onlays"), coronas, laminados, carillas o pilares.
- 10 La cerámica de vidrio utilizada según la invención y el vidrio utilizado según la invención con núcleos pueden prepararse por medio de un procedimiento en el que un vidrio de partida junto con los componentes de la cerámica de vidrio o del vidrio se somete a por lo menos un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950°C.
- 15 Por tanto, el vidrio de partida contiene entre un 8,0 y un 16,0% en peso de ZrO₂. Además de esto, preferentemente contiene también cantidades adecuadas de SiO₂ y Li₂O, con el fin de permitir la formación de una cerámica de vidrio de silicato de litio. Además, el vidrio de partida puede contener también otros componentes, tales como los que se han citado anteriormente para la cerámica de vidrio de silicato de litio utilizada según la invención. Se prefieren aquellas formas de realización que han sido citadas como preferidas también para la cerámica de vidrio.
- 20 Para preparar el vidrio de partida, se procede en particular de tal forma que una mezcla de materiales de partida aptos, tales como por ejemplo carbonatos, óxidos, fosfatos y fluoruros, se funde a temperaturas comprendidas en particular entre 1300 y 1600°C durante 2 a 10 horas. Para conseguir una homogeneidad particularmente alta, la masa fundida de vidrio obtenida se vierte en agua, con el fin de formar un granulado de vidrio, y, a continuación, el granulado obtenido se vuelve a fundir.
- 25 A continuación, la masa fundida puede utilizarse para producir piezas en bruto del vidrio de partida, denominadas piezas en bruto de vidrio macizo o piezas en bruto monolíticas por colada en moldes.
- 30 También es posible volver a verter la masa fundida en agua para preparar un granulado. A continuación, dicho granulado puede prensarse, después de haberlo molido y haber adicionado componentes adicionales, tales como colorantes y fluorescentes, para dar una pieza en bruto, denominada pieza prensada de polvo.
- 35 Finalmente, el vidrio de partida, tras ser granulado, puede transformarse también en un polvo.
- 35 A continuación, el vidrio de partida, por ejemplo en forma de una pieza en bruto de vidrio macizo, de una pieza prensada de polvo o en forma de un polvo, se somete por lo menos a un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950°C. Se prefiere realizar, en primer lugar a una temperatura comprendida entre 500 y 600°C, un primer tratamiento térmico, con el fin de preparar un vidrio con núcleos que son aptos para formar cristales de metasilicato de litio y/o cristales de silicato de litio. A continuación, dicho vidrio puede someterse preferentemente por lo menos a un tratamiento térmico adicional a una temperatura más alta y en particular a más de 570°C, para efectuar la cristalización de metasilicato de litio.
- 40 El procedimiento descrito llevado a cabo en el procedimiento según la invención, del cual hay por lo menos uno, puede llevarse a cabo también como parte del prensado o sinterizado del vidrio utilizada según la invención o de la cerámica de vidrio utilizada según la invención sobre la cerámica del óxido de circonio seleccionado.
- 45 La cerámica de vidrio utilizada según la invención y el vidrio utilizado según la invención son en particular aptos para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio. La invención está dirigida, por lo tanto, a la utilización del vidrio o de la cerámica de vidrio para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio.
- 50 La invención se refiere asimismo a un procedimiento para el recubrimiento de cerámica de óxido de circonio, en el que la cerámica de vidrio utilizada según la invención o el vidrio utilizado según la invención se aplica sobre la cerámica de circonio y se somete a temperatura elevada.
- 55 Esto puede llevarse a cabo en particular por sobresinterizado y preferentemente por sobreimpresionado de la cerámica de vidrio. En la técnica de sobresinterizado, la cerámica de vidrio o el vidrio se aplica a la cerámica a recubrir de forma habitual, por ejemplo como polvo, y, a continuación, la mezcla resultante se sinteriza a temperatura elevada. En la técnica de sobreimpresionado, la cerámica de vidrio utilizada según la invención o el vidrio utilizado según la invención según la invención se aplica a la cerámica a recubrir por prensado, por ejemplo en forma de piezas prensadas de polvo o piezas en bruto monolíticas, a temperatura elevada, por ejemplo comprendida entre 700 y 1200°C, y con aplicación de presión, por ejemplo comprendida entre 2 y 10 bar. A tal fin, pueden utilizarse el procedimiento descrito en el documento EP 231 773 y el horno para cerámica prensada conocido de dicho documento. Un horno adecuado es por ejemplo el Programat EP 5000 de Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein.
- 60
- 65

- Se prefiere que, una vez concluido el proceso de recubrimiento de la cerámica de vidrio, la misma esté presente con disilicato de litio como fase cristalina principal, puesto que dicha fase dispone de propiedades particularmente buenas. Sorprendentemente, se ha hallado que la cerámica de vidrio no presenta prácticamente ni perforaciones ni grietas, tras ser estratificada sobre la cerámica de óxido de circonio, obteniéndose un conjunto sólido entre la cerámica de vidrio y la cerámica.
- Se prefiere que, con el fin de estabilizar la fase tetragonal, la cerámica de óxido de circonio contenga por lo menos un óxido de Ce, Y, Sr, Ca o Mg. La cerámica de óxido de circonio puede estar presente también en forma de un compuesto con otros componentes inorgánicos.
- La cerámica de vidrio utilizada según la invención o el vidrio utilizado según invención se refiere también a la cerámica de óxido de circonio recubierta de la cerámica de vidrio según la invención.
- Debido a las propiedades descritas anteriormente de la cerámica de vidrio según la invención, la misma es apta también en particular para ser utilizada en la medicina dental. Por tanto, la invención se refiere también a la utilización de la cerámica de vidrio según la invención como material dental y en particular para la fabricación de restauraciones dentales o como material de recubrimiento para restauraciones dentales tales como coronas y puentes.
- Es sorprendente que en el conjunto de la cerámica de vidrio de disilicato de litio utilizada según la invención con la cerámica de óxido de circonio no ocurra grieta alguna en la cerámica de vidrio. Se supone que en particular la morfología especial en forma de plaquitas es de importancia para esto. La formación de tensiones crítica en el conjunto de materiales durante la fase de enfriamiento térmica es menos pronunciado en los cristales en forma de plaquitas que en las cerámicas de vidrio de disilicato de litio con sus cristales longitudinales o en forma de agujas. Además, se obtiene una buena tenacidad a la rotura de hasta $2,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ en la morfología cristalina en forma de plaquitas, aunque en la estructura no puede detectarse sustancialmente ninguna reticulación directa de los cristales de disilicato de litio. Por ello, la cerámica de óxido de circonio recubierta según la invención es un fuerte conjunto constituido por un lado por una cerámica de óxido de circonio de alta resistencia y alta tenacidad y por otro lado por una cerámica de vidrio de alta tenacidad, por lo cual dicho conjunto es capaz de altas capacidades de carga en el ciclo de simulación de masticación. Por tanto, la cerámica de vidrio utilizada según la invención puede utilizarse ventajosamente también precisamente para el recubrimiento de puentes de larga envergadura de más de tres piezas a base de una cerámica de óxido de circonio.
- Los vidrios y cerámicas de vidrio utilizados según la invención pueden mezclarse también con otros vidrios y cerámicas de vidrio, con el fin de producir materiales dentales con propiedades ajustadas de forma deseada. Por tanto, el vidrio utilizado según la invención o la cerámica de vidrio utilizada según la invención puede utilizarse en particular como componente principal de un compuesto inorgánico/inorgánico o en combinación con una multitud de otros vidrios y/o cerámicas de vidrio, pudiendo utilizarse los compuestos o combinaciones en particular como materiales dentales. De forma particularmente preferida, las combinaciones o compuestos pueden estar presentes en forma de piezas en bruto sinterizadas. Ejemplos de otros vidrios o cerámicas de vidrio para la fabricación de compuestos inorgánicos/inorgánicos y de combinaciones se conocen por los documentos DE 43 14 817, DE 44 23 793, DE 44 23 794, DE 44 28 839, DE 196 47 739, DE 197 25 552 y DE 100 31 431. Dichos vidrios y cerámicas de vidrio pertenecen a los grupos de silicatos, boratos, fosfatos o aluminosilicatos. Los vidrios y cerámicas de vidrio preferidos son del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (con cristales de leucita cúbicos o tetrágonos), del tipo $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, del tipo álcali-silicato, del tipo álcali-zinc-silicato, del tipo silico-fosfato y/o del tipo $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Mezclando vidrios o cerámicas de vidrio de este tipo con los vidrios y/o cerámicas de vidrio utilizados según la invención permite ajustar de forma deseada por ejemplo el coeficiente de dilatación térmica en un amplio intervalo comprendido entre 6 y $20\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- A continuación, la invención se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a ejemplos.
- Ejemplos**
- Ejemplos 1 a 23 – Composición y fases cristalinas**
- Se preparó un total de 23 vidrios y cerámicas de vidrio de las composiciones indicadas en las Tablas I a IV por fundición de vidrios de partida adecuados, seguida de un tratamiento térmico para la formación de núcleos y cristalización controladas.
- A tal fin, en primer lugar, los vidrios de partida se fundieron a una escala de 100 a 200 g a partir de materias primas convencionales a una temperatura comprendida entre 1400 y 1500°C y se transformaron en fritas de vidrio vertiéndolos en agua. Para su homogeneización, dichas fritas de vidrio se fundieron una segunda vez a una temperatura comprendida entre 1450 y 1550°C durante 1 a 3 h. Las masas fundidas de vidrio obtenidas se utilizaron para la producción de monolitos de vidrio por colada en moldes precalentados. Dichos monolitos de vidrio se transformaron en vidrios y cerámicas de vidrio según la invención por tratamiento térmico.

El tratamiento térmico utilizado para la formación de núcleos controlada y la cristalización controlada se han indicado en la Tabla V para ejemplos seleccionados. Normalmente, el primer tratamiento térmico en un intervalo comprendido entre 500 y 560°C dio lugar a la formación de vidrios de silicato de litio con núcleos para cristales de metasilicato de litio o de disilicato de litio, mientras que el segundo tratamiento térmico en un intervalo comprendido entre 650 y 710°C dio lugar a la formación de cerámicas de vidrio de metasilicato de litio y el tercer tratamiento térmico en un intervalo comprendido entre 800 y 920°C dio lugar a la formación de cerámicas de vidrio de disilicato de litio.

En algunos ejemplos, tras un primer tratamiento térmico, se realizó un segundo tratamiento térmico no isotérmico, analizando al mismo tiempo las fases cristalinas formadas a la temperatura indicada en cada caso por difracción de rayos X de alta temperatura (HT-XRD).

Las fases cristalinas obtenidas tras finalizar todos los tratamientos térmicos se han indicado también en la Tabla V. Sorprendentemente, se obtuvieron siempre cerámicas de vidrio con disilicato de litio como fase cristalina principal. Adicionalmente, los Ejemplos 4 y 5 se repitieron llevando a cabo sólo el primer y segundo tratamiento térmico. De esta manera, se prepararon cerámicas de vidrio con metasilicato de litio como fase cristalina principal.

Ejemplo 24 – Piezas en bruto de vidrio y de cerámica de vidrio

Se preparó un vidrio de la composición según el Ejemplo 4 mezclando materias primas adecuadas en forma de óxidos y carbonatos en un mezclador Turbula durante 30 min y fundiendo la mezcla resultante en un crisol de platino a 1450°C durante 120 min. La masa fundida se vertió en agua para obtener un granulado de vidrio fino. Dicho granulado de vidrio se volvió a fundir a 1530°C durante 150 min para obtener una masa fundida de vidrio de homogeneidad particularmente alta. La temperatura se redujo a 1500°C durante 30 min, y la masa fundida se utilizó para obtener piezas en bruto de vidrio cilíndricas con un diámetro de 12,5 mm por colada en moldes de acero o de grafito divisibles precalentados. A continuación, los cilindros de vidrio obtenidos se relajaron a 550°C. Se obtuvo un vidrio con núcleos para cristales de metasilicato de litio o disilicato de litio.

La Figura 1 muestra el resultado de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de un cilindro de vidrio triturado.

La Figura 2 muestra la formación de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) en función de la temperatura, a base de la difracción de rayos X de alta temperatura (HT-XRD) de un cilindro de vidrio.

A continuación, los cilindros de vidrio se sometieron a una primera cristalización a una temperatura comprendida entre 680 y 700°C durante 20 min. La velocidad de calentamiento era de 15°C por minuto. A continuación, los cilindros de vidrio se sometieron a una segunda cristalización a una temperatura comprendida entre 850 y 880°C durante 30 min. Después de dicho tratamiento, el análisis de fases cristalinas mostró una cerámica de vidrio con disilicato de litio como fase cristalina principal así como pequeñas proporciones de metasilicato de litio y fosfato de litio como fases secundarias.

La Figura 3 muestra una toma por microscopía electrónica de barrido (REM) de un cilindro cristalizado, que había sido pulido y mordentado con vapor de HF durante 30 s.

Además, los cilindros cristalizados se transformaron en probetas por medio de prensado en caliente a una temperatura de prensado de 910°C utilizando un horno para cerámica prensada EP600, Ivoclar Vivadent AG. Las propiedades de dichas probetas eran las siguientes:

Color:	blanco translúcido sin fluorescencia
Solubilidad:	24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
Resistencia biaxial:	420 MPa (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
Tenacidad a la rotura:	2,0 $\text{MPam}^{0,5}$ (determinado como valor K_{IC} según el método SEVNB según el documento 6872 del 1 de septiembre de 2008)

Coeficiente de dilatación térmica lineal: $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (en el intervalo comprendido entre 100 y 500°C)

Ejemplo 25 – Sobreprensado en caliente sobre una cerámica de óxido de circonio

La cerámica de vidrio de disilicato de litio según el Ejemplo 4 se prensó en caliente a 920°C en un horno mixto de cocción y prensado Programat EP 5000 de la empresa Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein, sobre una cerámica de óxido de circonio del tipo Y-TZP, disponible de la empresa Tosoh. Una vez finalizado el proceso de recubrimiento, se obtuvo una estructura libre de defectos.

La Figura 4 muestra una toma por microscopía electrónica de barrido (REM) de dicho conjunto después de mordentarlo con vapor de HF al 40%.

Ejemplo 26 – Prensado en caliente sobre casquillos dentales y armazones de puente

Casquillos dentales individuales y armazones de puente de cinco piezas constituidos por óxido de circonio densamente sinterizado (e.max ZirCAD, Ivoclar Vivadent AG) se completaron con un plástico calcinable (PMMA)

5 para dar restauraciones de forma anatómica. Tanto los armazones de puente como las partes plásticas se fabricaron mediante los procedimientos CAD/CAM, lo cual permitió conseguir una geometría y espesor de capa reproducibles. Las restauraciones se insertaron en un material de revestimiento (IPS PressVest Speed, Ivoclar Vivadent AG), el plástico se calcinó y los cilindros cristalizados según el Ejemplo 24 se prensaron directamente sobre los armazones a una temperatura de 910°C. No se aplicó ninguna capa intermedia (liner) al óxido de circonio.

10 Después del enfriamiento completo, los objetos se desmuflaron con una arenadora, no siendo necesaria ninguna precaución especial debido a la alta resistencia de la cerámica de vidrio estratificada. Los objetos se quitaron de los canales de prensado, se repasaron en seco con una lijadora de diamante y, a continuación, se trajeron durante 20 15 minutos con IPS INVEX Liquid (Ivoclar Vivadent AG) bajo ultrasonido, para disolver los restos del material de revestimiento todavía presentes, que, a continuación, se quitaron con chorro de arena de Al_2O_3 de la granulometría 100 µm a una presión de 1-2 bar.

La superficie se limpió con vapor de agua caliente y se vidrió con IPS e.max Ceram Glaze (Ivoclar Vivadent AG) dos veces a 770°C, produciendo un bonito brillo. En las cocciones de vidriado, no se empleó ningún enfriamiento (enfriamiento por expansión). Las restauraciones así preparadas, es decir, coronas y puentes, eran estéticamente atractivas y libres de errores. No mostraron grieta alguna, ni burbujas, ni desprendimientos. Después de cortarlas con sierra, podía detectarse en la sección transversal por medio de REM un excelente conjunto de la cerámica de vidrio de disilicato de litio estratificada con el óxido de circonio.

20 25 En un simulador de masticación (Willitec), durante un almacenamiento en agua, 8 coronas y 8 puentes se sometieron cada uno a una carga de 300.000 ciclos a temperatura variable entre 5 y 55°C. La fuerza de prueba era de 30, 60 y 90 N, respectivamente por cada 100.000 ciclos. La carga se aplicó con una frecuencia de 0,8 Hz. Esto no dio lugar a ningunos desprendimientos (chippings) en la estructura de revestimiento.

Ejemplo 27 – Piezas en bruto de vidrio y cerámica de vidrio

El ejemplo 24 se repitió con la excepción de que se partió de un vidrio de la composición según el Ejemplo 18. Los cilindros cristalizados obtenidos se transformaron en probetas por prensado en caliente a una temperatura de 905°C. Las propiedades de dichas probetas eran las siguientes:

35 Color: color de diente translúcido con fluorescencia similar a la de dientes
 Solubilidad: 30 µg/cm² (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
 Resistencia biaxial: 405 MPa (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
 Coeficiente de dilatación térmica lineal: 9,9·10⁻⁶ K⁻¹ (en el intervalo comprendido entre 100 y 500°C)

Ejemplo 28 – Prensado en caliente sobre casquillos dentales y armazones de puente

40 El ejemplo 26 se repitió con la excepción de que se utilizaron los cilindros cristalizados según el Ejemplo 27. Después de hasta cuatro cocciones de vidriado finales, se obtuvieron coronas y puentes que otra vez no mostraron grieta alguna, ni burbujas, ni desprendimientos.

Ejemplo 29 – Pieza en bruto de cerámica de vidrio (pieza prensada de polvo)

45 50 Según los Ejemplos 1 a 23, se fundió un vidrio de partida de la composición según el Ejemplo 19 dos veces. Sin embargo, a continuación, el vidrio no se vertió en moldes de acero, sino se enfrió vertiéndolo en agua, para obtener un granulado de vidrio de partículas finas. El granulado de vidrio se sometió a un tratamiento térmico a 550°C durante 20 min y después a 680°C durante 20 min, para efectuar la formación de núcleos y la primera cristalización. El granulado así pretratado se molvió en seco hasta obtener una granulometría media de 20 µm y se mezcló con un 0,1% en peso de un pigmento cerámico. La mezcla se humedeció con un poco de agua y se prensó a una presión de prensado de 20 MPa para dar una pieza prensada de polvo. La pieza prensada de polvo se sinterizó a 850°C durante 30 min. El análisis de fases cristalinas de la pieza en bruto sinterizada mostró disilicato de litio como fase cristalina principal así como pequeñas proporciones de metasilicato de litio y fosfato de litio como fases secundarias.

55 60 Las piezas en bruto sinterizadas se transformaron en probetas prensándolas en caliente a 905°C en un horno para cerámica prensada EP600 (Ivoclar Vivadent AG). Las propiedades de las probetas eran las siguientes:

Color: color de diente translúcido y fluorescencia similar a la de dientes
 Resistencia biaxial: 302 MPa (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)

Ejemplo 30 – Prensado en caliente sobre casquillos dentales

El ejemplo 26 se repitió con la excepción de que se utilizaron las piezas en bruto sinterizadas según el Ejemplo 26 para el prensado sobre casquillos dentales. Después de dos cocciones de vidriado finales, se obtuvieron coronas que otra vez no mostraron grieta alguna, ni burbujas, ni desprendimientos.

Ejemplo 31 – Sinterizado sobre casquillos de dientes

Utilizando el método del Ejemplo 29, se preparó un polvo de cerámica de vidrio de la composición según el Ejemplo 19 coloreado con un 0,1% en peso de pigmento. Sin embargo, esta vez no se prensaron piezas en bruto de polvo. El polvo se mezcló con un líquido de modelado (e.max Ceram Build Up Liquid, Ivoclar Vivadent AG), y la mezcla se aplicó a un casquillo dental individual prefabricado, con el fin de modelar una morfología oclusal. A continuación, la mezcla estratificada se sinterizó en un horno dental (P500, Ivoclar Vivadent AG) a una temperatura de permanencia en el horno de 850°C y durante un tiempo de permanencia en el horno de 2 min.

Después del sobresinterizado, las coronas se repasaron con lijadoras de diamante y se recubrieron una segunda vez. A continuación, se realizaron además dos cocciones de vidriado a una temperatura de 770°C. Como resultado se obtuvieron coronas de color de diente estéticamente de alta calidad con fluorescencia y opalescencia de aspecto natural. Estas coronas tampoco mostraron grieta alguna, ni burbujas, ni desprendimientos.

20

Tabla I

	1	2	3	4	5	6
SiO₂	63,8	67,9	66,4	65,0	63,5	62,0
K₂O	3,0	3,7	3,6	3,5	3,4	3,4
Li₂O	13,6	14,1	13,8	13,5	13,2	12,9
Al₂O₃	3,0	3,2	3,2	3,1	3,0	2,9
P₂O₅	3,0	3,1	3,0	2,9	2,9	2,8
ZrO₂	9,6	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
MoO₃	4,0					
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla II

25

	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO₂	69,8	64,1	65,2	60,5	66,4	55,0	70,1	64,3	64,2
K₂O	2,0	5,0	3,5	3,3		4,0	3,6	3,0	1,0
Li₂O	16,0	13,3	12,0	15,0	13,6	15,0	9,0	13,2	13,2
Na₂O							0,1		
CaO						2,0			
MgO							0,1		
SrO							0,1		1,0
Al₂O₃	0,2	5,0	3,1	2,9	3,0	4,0	3,5	2,9	0,5
La₂O₃									
Y₂O₃									6,5
P₂O₅	3,3	2,9	4,1	5,0	3,0	12,0	3,5	2,9	3,5
ZrO₂	8,6	9,7	12,1	13,3	8,0	10,0	10,0	9,7	10,1
Cs₂O					4,0			4,0	
VO₂	0,1								
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla III

	16	17	18	19
SiO₂	61,3	62,6	64,9	64,9
K₂O	3,3	5,0	3,5	3,5
Li₂O	12,7	12,7	13,5	13,5
CaO	3,0			
Al₂O₃	2,9	2,9	3,1	3,1
P₂O₅	7,0	3,5	3,0	3,0
ZrO₂	9,0	11,3	10,4	10,9
F	0,5			
MnO₂	0,2			
Fe₂O₃	0,1			

	16	17	18	19
V₂O₅			0,1	
Tb₄O₇		0,4	0,5	0,5
CeO₂		1,3	1,0	0,6
Er₂O₃		0,3		
	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla IV

	20	21	22	23
SiO₂	66,4	63,8	64,5	63,8
K₂O		3,0	3,2	3,0
Li₂O	13,6	13,6	13,8	13,6
Rb₂O	4,0			
BaO			2,0	
Al₂O₃	3,0	3,0	3,0	3,0
Bi₂O₃				4,0
P₂O₅	3,0	3,0	3,5	3,0
ZrO₂	10,0	9,6	10,0	9,6
WO₃		4,0		
	100,0	100,0	100,0	100,0

5

Tabla V

Cerámica de vidrio, no.	Tratamiento térmico (°C/min) o HT-XRD	Fases cristalinas FP=Fase principal FS=Fase(s) secundaria(s)
2	500/100, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃
3	500/100, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄
4	540/10, 690/20	FP: Li ₂ SiO ₃ FS: ninguna
4	540/10, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄
5	540/10, 710/20	FP: Li ₂ SiO ₃ FS: ninguna
5	540/10, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₄ SiO ₄
6	560/10 y HT-XRD con corte a 860	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃
11	520/10, 650/20, 800/10	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄
12	HT-XRD con corte a 840	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄
20	520/10, 650/20, 800/10	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃
21	520/10, 650/20, 850/10	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃

En el análisis por HT-XRD, se utilizó una velocidad de calentamiento de aproximadamente 2 K/min.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una cerámica de vidrio de silicato de litio, que contiene entre un 8,0 y un 16% en peso de ZrO_2 y presenta metasilicato de litio o disilicato de litio como fase cristalina principal, para el recubrimiento de restauraciones dentales y en particular, para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la cerámica de vidrio presenta metasilicato de litio como fase cristalina y en particular, más del 10% en volumen, preferentemente más del 20% en volumen, y en particular preferentemente más del 30% en volumen de cristales de metasilicato de litio.
- 15 3. Utilización según la reivindicación 1, en la que la cerámica de vidrio presenta disilicato de litio como fase cristalina y en particular, más del 10% en volumen, preferentemente más del 20% en volumen y en particular, preferentemente más del 30% en volumen de cristales de disilicato de litio.
- 20 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cerámica de vidrio contiene entre un 55,0 y un 71,0, y, en particular, entre un 55,0 y un 69,0% en peso de SiO_2 .
- 25 5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cerámica de vidrio contiene entre un 0,5 y un 12,0, y en particular, entre un 2,5 y un 7,0% en peso de un agente nucleador, siendo el agente nucleador seleccionado, en particular, de entre el grupo constituido por P_2O_5 , TiO_2 , Nb_2O_5 y/o metales y siendo preferentemente P_2O_5 .
- 30 6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la cerámica de vidrio además de Li_2O contiene un óxido de un metal alcalino adicional en una cantidad comprendida entre un 1,0 y un 7,0, preferentemente entre un 2,0 y un 7,0, y de forma particularmente preferida entre un 2,0 y un 5,0% en peso, siendo el óxido de un metal alcalino adicional, en particular, K_2O , Cs_2O y/o Rb_2O y preferentemente K_2O .
- 35 7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cerámica de vidrio contiene hasta un 5,0% en peso de un óxido de un metal alcalinotérreo, siendo el óxido de un metal alcalinotérreo en particular, CaO , BaO , MgO y/o SrO .
- 40 8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cerámica de vidrio contiene entre 0,2 y 10,0, en particular entre un 2,5 y 7,0, y preferentemente entre un 2,5 y un 3,5% en peso de óxido de elementos trivalentes, siendo el óxido de elementos trivalentes en particular Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 y/o Bi_2O_3 y preferentemente, Al_2O_3 .
- 45 9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la cerámica de vidrio contiene por lo menos un óxido adicional de elementos tetravalentes, en particular SnO_2 o GeO_2 , un óxido adicional de elementos pentavalentes, en particular Bi_2O_5 , o un óxido de elementos hexavalentes, en particular WO_3 o MoO_3 .
- 50 10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la cerámica de vidrio contiene por lo menos uno de los siguientes componentes y preferentemente todos ellos:
- | <u>Componente</u> | <u>% en peso</u> |
|-------------------|--------------------------------------|
| SiO_2 | 55,0 a 69,0 |
| K_2O | 1,0 a 5,0 |
| Al_2O_3 | 0,5 a 3,5 |
| P_2O_5 | 0,5 a 12,0, en particular 2,5 a 7,0. |
- 55 11. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la cerámica de presenta una tenacidad a la rotura, medida como valor K_{IC} , de por lo menos $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ y en particular, de más de $1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.
- 60 12. Utilización de un vidrio de silicato de litio con gérmenes, que son aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio o de disilicato de litio como fase cristalina principal, conteniendo el vidrio los componentes de la cerámica de vidrio definida en una de las reivindicaciones 1 o 4 a 10, para el recubrimiento de restauraciones dentales y en particular, para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio.
- 65 13. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la cerámica de vidrio o el vidrio se presentan en forma de polvo o de pieza en bruto.
- 65 14. Procedimiento para el recubrimiento de una restauración dental y en particular, de una cerámica de óxido de circonio, en el que la cerámica de vidrio definida en una de reivindicaciones 1 a 11 o 13 o el vidrio definido en la reivindicación 12 o 13 se aplica sobre la restauración dental y se somete a una temperatura elevada.
- 65 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que para la fabricación de la cerámica de vidrio o del vidrio, un vidrio de partida con los componentes de la cerámica de vidrio o del vidrio se somete a un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950°C.

16. Restauración dental, que está recubierta con la cerámica de vidrio definida en una de las reivindicaciones 1 a 11 o con el vidrio definido en la reivindicación 12.

Fig. 1

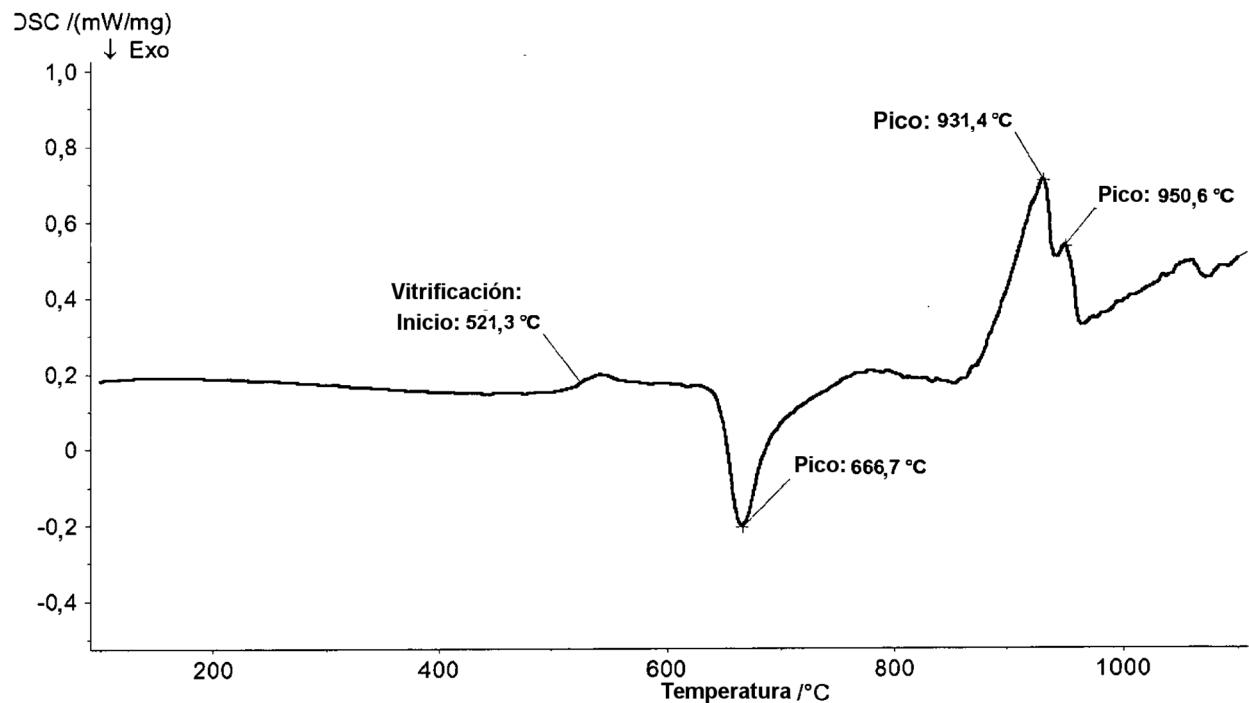


Fig. 2

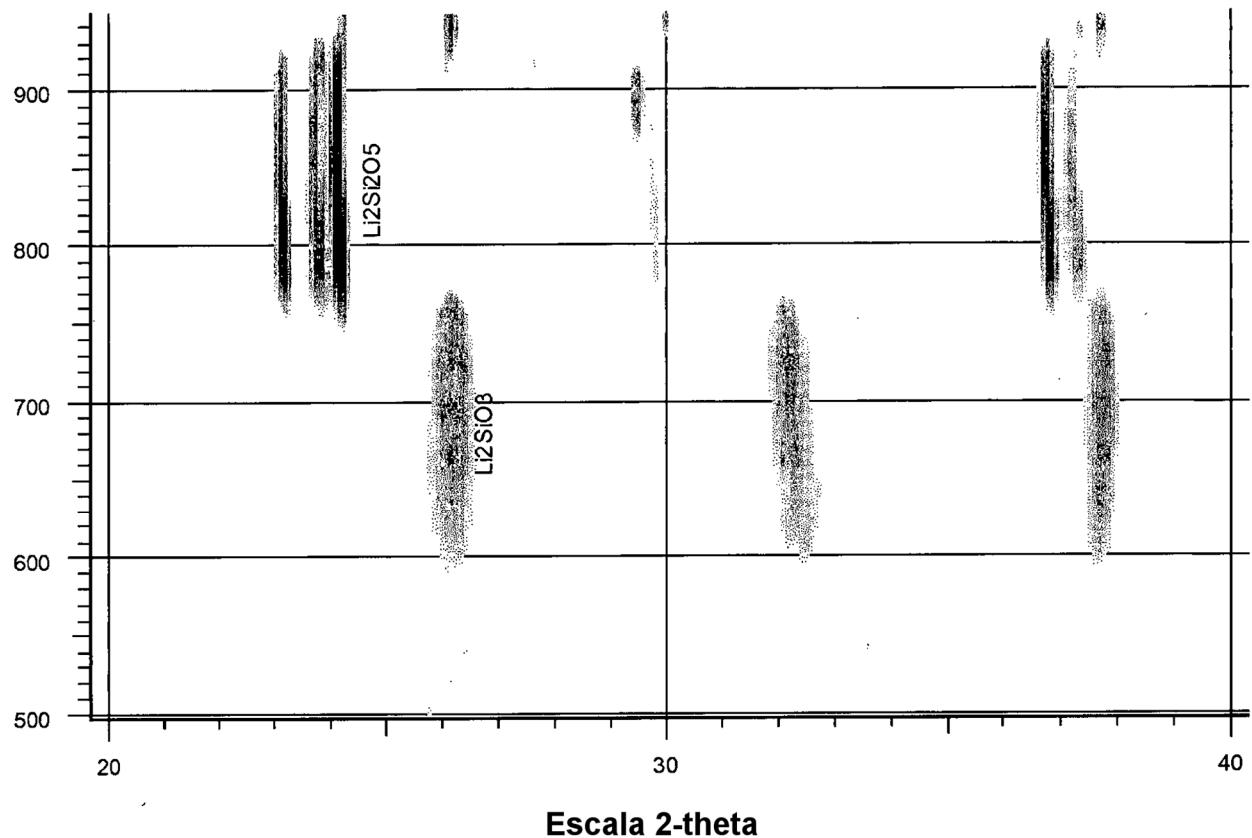


Fig. 3

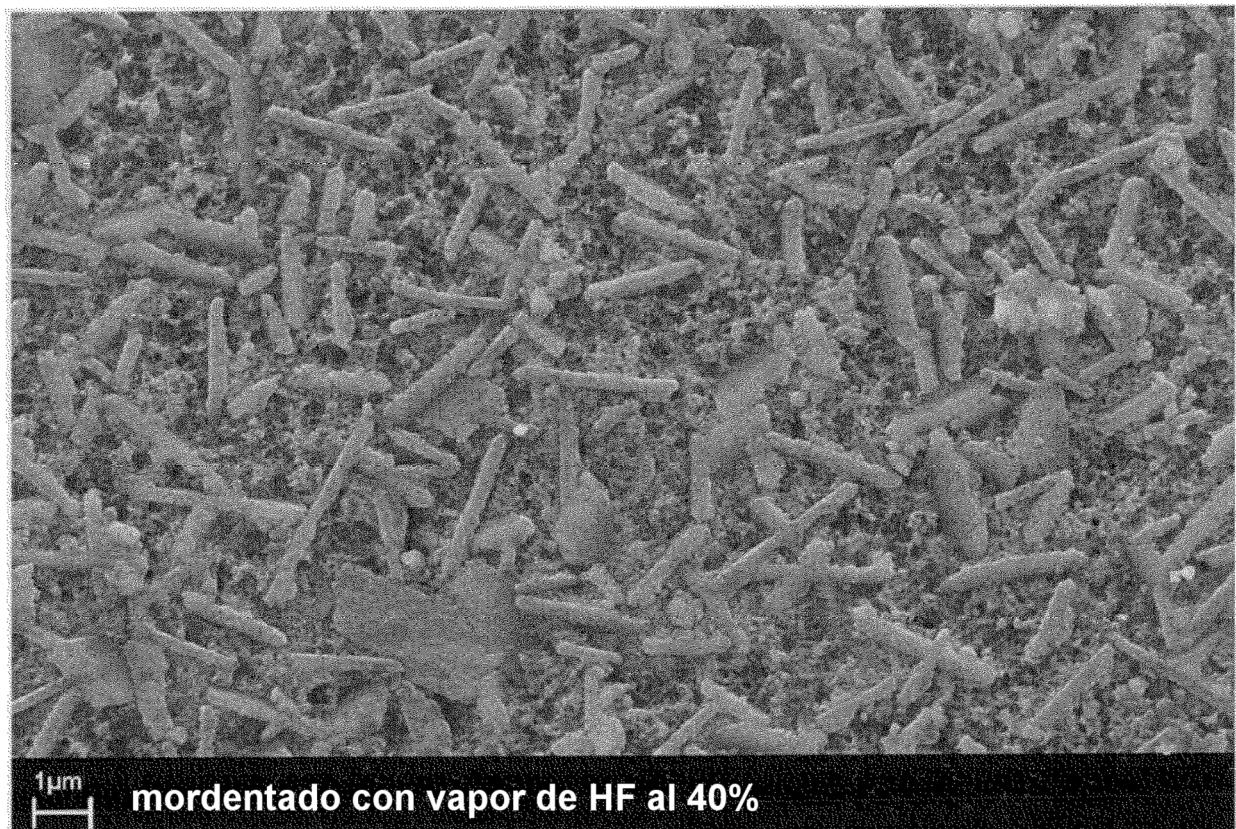


Fig. 4

