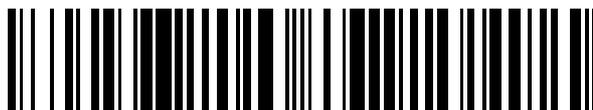


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 338**

51 Int. Cl.:

A61K 6/02 (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12772325 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2765977**

54 Título: **Vitrocerámica y vidrio de silicato de litio con óxido metálico monovalente**

30 Prioridad:

14.10.2011 EP 11185334

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

03.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RITZBERGER, CHRISTIAN;
APEL, ELKE;
HÖLAND, WOLFRAM y
RHEINBERGER, VOLKER

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 562 338 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

Vitrocerámica y vidrio de silicato de litio con óxido metálico monovalente

- 5 La invención se refiere a vitrocerámica y vidrio de silicato de litio que contienen óxido metálico monovalente seleccionado de entre Rb_2O , Cs_2O y mezclas de los mismos y son en particular adecuados para su utilización en la medicina dental, preferentemente para la fabricación de restauraciones dentales.
- 10 Las vitrocerámicas de silicato de litio se caracterizan generalmente por unas propiedades mecánicas muy buenas, por lo que se utilizan desde hace mucho tiempo en el sector dental y en el mismo, en particular, para la fabricación de coronas dentales y puentes pequeños. Las vitrocerámicas de silicato de litio conocidas contienen habitualmente como componentes principales SiO_2 , Li_2O , Al_2O_3 , Na_2O o K_2O y formadores de gérmenes cristalinos, tales como P_2O_5 .
- 15 El documento DE 24 51 121 describe vitrocerámicas de disilicato de litio, que contienen K_2O y Al_2O_3 . Se fabrican a partir de vidrios de partida correspondientes que contienen gérmenes cristalinos, que se calientan para la cristalización de disilicato de litio a temperaturas de 850 a 870 °C.
- 20 El documento EP 827 941 describe vitrocerámicas de disilicato de litio sinterizables que presentan además de La_2O_3 también K_2O o Na_2O . La producción de la fase cristalina de disilicato de litio se realiza a una temperatura de 850 °C.
- Por el documento EP 916 625 se conocen vitrocerámicas de disilicato de litio, que contienen K_2O y Al_2O_3 . Para la formación de disilicato de litio se lleva a cabo un tratamiento térmico a 870 °C.
- 25 El documento EP 1 505 041 describe vitrocerámicas de silicato de litio con un contenido de K_2O y de Al_2O_3 que pueden procesarse muy bien mecánicamente en presencia de metasilicato de litio como fase cristalina principal por medio de procedimientos CAD/CAM y después transformarse mediante otro tratamiento térmico a temperaturas de 830 a 850 °C en vitrocerámicas de disilicato de litio muy sólidas.
- 30 El documento EP 1 688 398 describe vitrocerámicas de silicato de litio que contienen K_2O y Al_2O_3 similares que además están esencialmente exentas de ZnO . Para la producción de disilicato de litio se utiliza en las mismas un tratamiento térmico a 830 a 880 °C.
- 35 La patente US nº 5.507.981 describe procedimientos para la producción de restauraciones dentales y las vitrocerámicas que pueden utilizarse en estos procedimientos. A este respecto se trata en particular de vitrocerámicas de disilicato de litio que contienen Al_2O_3 y generalmente o bien Na_2O o bien K_2O .
- 40 La patente US nº 6.455.451 se refiere a vitrocerámicas de disilicato de litio que pueden presentar en formas de realización especiales aparentemente también Cs_2O . No obstante, en estas formas de realización es necesaria también la presencia de cantidades significativas de Al_2O_3 y de BaO . La producción de la fase cristalina de disilicato de litio deseada precisa altas temperaturas de 800 a 1000 °C.
- 45 El documento WO 2008/106958 divulga vitrocerámicas de disilicato de litio para revestir cerámicas de óxido de circonio. Las vitrocerámicas contienen Na_2O y se producen mediante tratamiento térmico de vidrios que contienen gérmenes cristalinos a entre 800 y 940 °C.
- El documento WO 2009/126317 describe vitrocerámicas de metasilicato de litio que además presentan K_2O y Al_2O_3 . Las vitrocerámicas se procesan sobre todo mediante procesamiento mecánico para dar productos dentales.
- 50 El documento WO 2011/076422 se refiere a vitrocerámicas de disilicato de litio que además de cantidades elevadas de ZrO_2 o HfO_2 presentan también K_2O y Al_2O_3 . La cristalización de disilicato de litio se realiza a temperaturas de 800 a 1040 °C.
- 55 Las vitrocerámicas de disilicato de litio conocidas tienen en común que, para las mismas, es necesario un tratamiento térmico a más de 800 °C para producir la precipitación de disilicato de litio como fase cristalina principal. Por lo tanto, también es necesaria una cantidad elevada de energía para su fabricación. Además, están presentes como componentes esenciales en las vitrocerámicas conocidas generalmente los óxidos de metales alcalinos K_2O o Na_2O , así como Al_2O_3 y BaO , que son aparentemente necesarios para la producción de vitrocerámicas y en particular, la formación de la fase cristalina principal de disilicato de litio deseada.
- 60 Por lo tanto, existe la necesidad de vitrocerámicas de silicato de litio, en cuya fabricación pueda producirse la cristalización de disilicato de litio a temperaturas inferiores. Además, deben poder fabricarse también sin los óxidos de metales alcalinos considerados necesarios hasta la fecha K_2O o Na_2O , así como Al_2O_3 y BaO , y ser adecuadas debido sobre todo a sus propiedades ópticas y mecánicas en particular para la fabricación de restauraciones dentales.
- 65

5 Este objetivo se alcanza mediante la vitrocerámica de silicato de litio según una de las reivindicaciones 1 a 13 o 16. También son objeto de la invención el vidrio de partida según una de las reivindicación 14 o 16, el vidrio de silicato de litio con gérmenes cristalinos según las reivindicaciones 15 y 16, el procedimiento para la fabricación de la vitrocerámica y del vidrio de silicato de litio con gérmenes cristalinos según las reivindicaciones 17 y 20, así como su utilización según las reivindicaciones 18 y 19.

La vitrocerámica de silicato de litio según la invención se caracteriza porque contiene óxido metálico monovalente seleccionado de entre Rb_2O , Cs_2O y mezclas de los mismos.

10 Se prefiere que la vitrocerámica contenga el óxido metálico monovalente o mezclas de los mismos en una cantidad del 0,1 al 17,0, en particular del 1,0 al 15,0 y de forma particularmente preferida del 1,5 al 8,0% en peso.

15 Es particularmente sorprendente que la formación de la vitrocerámica según la invención con disilicato de litio como fase cristalina principal se consiga también en ausencia de distintos componentes considerados necesarios en vitrocerámicas convencionales, tales como en particular K_2O , Na_2O , así como en particular, Al_2O_3 y BaO , y esto incluso a temperaturas de cristalización muy reducidas y por lo tanto ventajosas de aproximadamente 700 °C.

20 La vitrocerámica según la invención contiene, por lo tanto, menos del 1,0, en particular menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,1% en peso de K_2O . De forma muy particularmente preferida está esencialmente exenta de K_2O .

25 También se prefiere una vitrocerámica que contenga K_2O , Na_2O y mezclas de los mismos en una cantidad inferior al 1,0, en particular inferior al 0,5 y preferentemente inferior al 0,1% en peso y de forma muy particularmente preferida que esté esencialmente exenta de K_2O y de Na_2O .

Además, se prefiere una vitrocerámica que contenga menos del 5,1, en particular menos del 4,0 y de forma muy particularmente preferida menos del 3,0% en peso de Al_2O_3 . En otra forma de realización preferida la vitrocerámica está esencialmente exenta de Al_2O_3 .

30 En otra forma de realización preferida la relación molar de óxido metálico monovalente con respecto al Al_2O_3 es por lo menos 0,5 y en particular, de 0,5 a 1,5.

35 En otra forma de realización preferida la vitrocerámica contiene menos del 3,8, en particular menos del 3,6 y preferentemente menos del 2,5% en peso de BaO . De forma muy particularmente preferida está esencialmente exenta de BaO .

También se prefiere una vitrocerámica en la que está excluida la vitrocerámica de silicato de litio que contiene por lo menos el 6,1% en peso de ZrO_2 .

40 Además, también se prefiere una vitrocerámica en la que está excluida la vitrocerámica de silicato de litio que contiene por lo menos el 8,5% en peso de óxido metálico de transición seleccionado de entre el grupo constituido por óxidos de itrio, óxidos de metales de transición con un número atómico de 41-79 y mezclas de estos óxidos.

45 La vitrocerámica según la invención contiene preferentemente del 55,0 al 85, 0, en particular del 60,0 al 78,0 y de forma preferida del 62,0 al 77,0% en peso de SiO_2 .

También se prefiere que la vitrocerámica contenga del 9,0 al 20,0, en particular del 9,0 al 17,0 y de forma particularmente preferida del 12,0 al 16,0% en peso de Li_2O .

50 También se prefiere que la relación molar entre SiO_2 y Li_2O se encuentre entre 2,2 y 2,6, siendo en particular de 2,3 a 2,5 y de forma particularmente preferida de aproximadamente 2,4.

55 La vitrocerámica según la invención también puede contener un formador de gérmenes cristalinos. Preferentemente está presente un formador de gérmenes cristalinos. De forma particularmente preferida se utiliza para ello P_2O_5 . Preferentemente la vitrocerámica contiene del 0 al 12,0, en particular del 1,0 al 12,0, preferentemente del 2,0 al 9,0 y de forma particularmente preferida del 2,5 al 7,5% en peso de P_2O_5 .

60 En otra forma de realización preferida la vitrocerámica contiene por lo menos uno y preferentemente todos los componentes siguientes:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	SiO_2	55,0 al 85,0
65	Li_2O	9,0 al 17,0

Rb ₂ O y/o Cs ₂ O	0,1 al 15,0
P ₂ O ₅	0 al 12,0, preferentemente 1,0 al 12,0.

- 5 La vitrocerámica según la invención puede contener además aún componentes adicionales que están seleccionados en particular de entre óxidos de elementos divalentes, óxidos de elementos trivalentes, otros óxidos de elementos tetravalentes, otros óxidos de elementos pentavalentes, óxidos de elementos hexavalentes, aceleradores de la fusión, colorantes y agentes de fluorescencia.
- 10 Como óxidos de elementos divalentes se consideran en particular los óxidos de metales alcalinotérreos, preferentemente CaO, BaO, MgO, SrO o una mezcla de los mismos y preferentemente MgO.
- Óxidos adecuados de elementos trivalentes son en particular Y₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃ y mezclas de los mismos y preferentemente Y₂O₃.
- 15 La expresión "otros óxidos de elementos tetravalentes" designa óxidos de elementos tetravalentes con excepción de SiO₂. Ejemplos de otros óxidos de elementos tetravalentes adecuados son TiO₂, SnO₂ y GeO₂.
- La expresión "otros óxidos de elementos pentavalentes" designa óxidos de elementos pentavalentes con excepción de P₂O₅. Ejemplos de otros óxidos de elementos pentavalentes adecuados son Ta₂O₅ o Nb₂O₅.
- 20 Ejemplos de óxidos de elementos hexavalentes adecuados son WO₃ y MoO₃.
- Se prefiere una vitrocerámica que contenga por lo menos un óxido de elementos divalentes, por lo menos un óxido de elemento trivalente, por lo menos otro óxido de elementos tetravalentes, por lo menos otro óxido de elementos pentavalentes y/o por lo menos un óxido de elementos hexavalentes.
- 25 Ejemplos de aceleradores de la fusión son fluoruros.
- 30 Un ejemplo de colorantes y agentes de fluorescencia son óxidos de elementos d y f, tales como, por ejemplo, los óxidos de Ti, V, Sc, Mn, Fe, Co, Ta, W, Ce, Pr, Nd, Tb, Er, Dy, Gd, Eu y Yb. Como colorantes pueden utilizarse también coloides metálicos, por ejemplo, de Ag, Au y Pd, que adicionalmente pueden actuar también como formadores de gérmenes cristalinos. Estos coloides metálicos pueden formarse, por ejemplo, mediante la reducción de óxidos, cloruros o nitratos correspondientes durante los procesos de fusión y de cristalización. Los coloides metálicos están presentes, preferentemente, en una cantidad del 0,005 al 0,5% en peso en la vitrocerámica.
- 35 En particular, la vitrocerámica según la invención contiene Ag₂O en una cantidad del 0,005 al 0,5% en peso.
- La expresión usada en adelante "fase cristalina principal" designa la fase cristalina, que tiene la proporción en volumen más elevada frente a otras fases cristalinas.
- 40 La vitrocerámica según la invención presenta en una forma de realización metasilicato de litio como fase cristalina principal. En particular la vitrocerámica contiene más del 5% en volumen, preferentemente más del 10% en volumen y de forma particularmente preferida más del 15% en peso de cristales de metasilicato de litio, con respecto a la totalidad de la vitrocerámica.
- 45 En otra forma de realización particularmente preferida la vitrocerámica presenta disilicato de litio como fase cristalina principal. En particular, la vitrocerámica contiene más del 10% en volumen, preferentemente más del 20% en volumen y de forma particularmente preferida, más del 30% en peso de cristales de disilicato de litio, con respecto a la totalidad de la vitrocerámica.
- 50 La vitrocerámica de disilicato de litio según la invención se caracteriza por unas propiedades mecánicas particularmente buenas y puede producirse, por ejemplo, mediante tratamiento térmico de la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención. No obstante, puede formarse en particular mediante tratamiento térmico de un vidrio de partida correspondiente o un vidrio de silicato de litio correspondiente con gérmenes cristalinos.
- 55 Se ha demostrado, sorprendentemente, que la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención presenta propiedades mecánicas y ópticas muy buenas, también cuando carece de componentes considerados esenciales en las vitrocerámicas convencionales. La combinación de sus propiedades permite incluso utilizarla como material dental y material particular para la fabricación de restauraciones dentales.
- 60 La vitrocerámica de disilicato de litio según la invención tiene en particular una tenacidad a la rotura, medida como valor de K_{IC}, de por lo menos aproximadamente 2,0 MPa·m^{0,5} y en particular de por lo menos aproximadamente 2,3 MPa·m^{0,5}. Este valor se determinó con el procedimiento de Vicker y se calculó por medio de la ecuación de Niihara. Además tiene una resistencia a la rotura biaxial elevada de preferentemente 400 a 700 MPa. Además de ello muestra una resistencia química elevada, que se determina mediante la pérdida de masa después de
- 65

almacenamiento en ácido acético. La resistencia química es en particular inferior a $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. La resistencia a la rotura biaxial y la resistencia química se determinaron según la norma ISO 6872 (2008).

5 La invención se refiere también a un vidrio de silicato de litio con gérmenes cristalinos que es adecuado para la formación de cristales de metasilicato de litio y/o de disilicato de litio, conteniendo el vidrio los componentes de la vitrocerámica según la invención descrita anteriormente. Por lo tanto, este vidrio contiene óxido metálico monovalente seleccionado de entre Rb_2O , Cs_2O y mezclas de los mismos. Con respecto a formas de realización preferentes de este vidrio nos remitimos a las formas de realización preferentes de las vitrocerámicas según la invención descritas anteriormente.

10 El vidrio con gérmenes cristalinos según la invención puede producirse mediante tratamiento térmico de un vidrio de partida según la invención con la composición correspondiente. Mediante otro tratamiento térmico puede formarse después la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención, que a su vez mediante otro tratamiento térmico puede transformarse en la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención, o también, preferentemente, puede formarse directamente la vitrocerámica de disilicato de litio a partir del vidrio con gérmenes cristalinos. En consecuencia, el vidrio de partida, el vidrio con gérmenes cristalinos y la vitrocerámica de metasilicato de litio pueden considerarse precursores para la producción de la vitrocerámica de silicato de litio muy sólida.

20 Las vitrocerámicas según la invención y los vidrios según la invención están presentes en particular en forma de polvos, granulados o piezas brutas, por ejemplo, piezas brutas monolíticas, tales como plaquitas, paralelepípedos o cilindros, o piezas prensadas de polvo, en forma no sinterizada, parcialmente sinterizada o densamente sinterizada. En estas formas pueden procesarse posteriormente de un modo sencillo. No obstante, también pueden estar presentes en forma de restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias (en inglés, *inlays*), restauraciones extracoronarias (en inglés, *onlays*), coronas, laminados, fundas o pilares.

25 La invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de la vitrocerámica según la invención y del vidrio con gérmenes cristalinos según la invención, en el que un vidrio de partida con la composición correspondiente, el vidrio con gérmenes cristalinos según la invención o la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención se somete a por lo menos un tratamiento térmico en el intervalo de 450 a 950 °C, en particular de 30 450 a 800 y preferentemente de 450 a 750 °C.

El vidrio de partida según la invención contiene, por lo tanto, óxido metálico monovalente seleccionado de entre Rb_2O , Cs_2O y mezclas de los mismos. Además, contiene preferentemente también cantidades adecuadas de SiO_2 y Li_2O , para posibilitar la formación de una vitrocerámica de silicato de litio y en particular una vitrocerámica de disilicato de litio. Además, el vidrio de partida también puede contener aún otros componentes, tales como los que se han indicado anteriormente para la vitrocerámica de silicato de litio según la invención. Se prefieren todas las formas de realización para el vidrio de partida que también se indican como preferidas para la vitrocerámica según la invención.

40 En el procedimiento según la invención se realiza la fabricación del vidrio con gérmenes cristalinos habitualmente por medio de un tratamiento térmico del vidrio de partida a una temperatura de en particular 480 a 560 °C. Preferentemente, a partir del vidrio con gérmenes cristalinos se produce la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención mediante otro tratamiento térmico a, habitualmente, 600 a 750 y en particular 650 a 750 °C.

45 Por lo tanto, se utilizan según la invención para la cristalización de disilicato de litio temperaturas claramente inferiores a las de vitrocerámicas de disilicato de litio convencionales. La energía ahorrada a este respecto representa una clara ventaja. Sorprendentemente, esta temperatura de cristalización reducida también es posible cuando carece de componentes considerados esenciales en las vitrocerámicas convencionales tales como K_2O y Al_2O_3 , así como BaO .

50 Para la fabricación del vidrio de partida se opera en particular fundiendo una mezcla de materiales de partida adecuados, tales como, por ejemplo, carbonatos, óxidos, fosfatos y fluoruros, a temperaturas de en particular 1300 a 1600 °C durante un periodo de 2 a 10 h. Para lograr una homogeneidad particularmente alta se vierte el vidrio fundido obtenida en agua, para formar un granulado de vidrio y el granulado obtenido, a continuación, se funde de nuevo.

55 El material fundido puede después verterse en moldes, para producir piezas brutas del vidrio de partida, denominadas piezas brutas de vidrio masivo o piezas brutas monolíticas.

60 También es posible disponer de nuevo el material fundida en agua, para producir un granulado. A continuación, este granulado puede prensarse después de un molido y dado el caso la adición de otros componentes, tales como colorantes y agentes de fluorescencia, dando una pieza bruta, denominada pieza prensada de polvo.

65 Finalmente, el vidrio de partida puede procesarse también después de una granulación para dar un polvo.

A continuación, el vidrio de partida, por ejemplo en forma de una pieza bruta de vidrio masivo, una pieza prensada de polvo o en forma de un polvo, se somete a por lo menos un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950 °C. Es preferente que se lleve a cabo en primer lugar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 480 y 560 °C un primer tratamiento térmico, para fabricar un vidrio con gérmenes cristalinos según la invención que sea adecuado para la formación de cristales de metasilicato de litio y/o de disilicato de litio. Este primer tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de 10 min a 120 min y en particular de 10 min a 30 min. El vidrio con gérmenes cristalinos puede someterse después, preferentemente, a por lo menos otro tratamiento térmico a una temperatura más elevada y en particular superior a 570 °C, para provocar la cristalización de metasilicato de litio o de disilicato de litio. Este otro tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de 10 min a 120 min, en particular de 10 min a 60 min y de forma particularmente preferida de 10 min a 30 min. Para la cristalización de disilicato de litio se realiza el otro tratamiento térmico habitualmente a entre 600 y 750, preferentemente entre 650 a 750 y de forma muy particularmente preferida entre 700 y 750 °C.

En una forma de realización preferida del procedimiento, por lo tanto,

(a) se somete el vidrio de partida a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 480 y 560 °C para formar el vidrio con gérmenes cristalinos y

(b) se somete el vidrio con gérmenes cristalinos a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 700 y 750 °C, para formar la vitrocerámica con disilicato de litio como fase cristalina principal.

La duración de los tratamientos térmicos que se llevan a cabo en (a) y (b) es preferentemente como se ha indicado anteriormente.

Dicho por lo menos un tratamiento térmico que se lleva a cabo en el procedimiento según la invención también puede realizarse en el marco de un prensado en caliente o una sinterización del vidrio según la invención o de la vitrocerámica según la invención.

A partir de las vitrocerámicas según la invención y de los vidrios según la invención pueden fabricarse restauraciones dentales tales como puentes, restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas, laminados, fundas o pilares. La invención se refiere también, por lo tanto, a su utilización para la fabricación de restauraciones dentales. A este respecto, se prefiere que la vitrocerámica o el vidrio se conforme mediante procesamiento mecánico para dar la restauración dental deseada.

El prensado se realiza habitualmente a presión aumentada y a temperatura aumentada. Se prefiere que el prensado se realice a una temperatura comprendida entre 700 y 1200 °C. Además se prefiere que el prensado se lleve a cabo a una presión de 200 a 1000 kPa. En el prensado se logra mediante el flujo viscoso del material utilizado la conformación deseada. Se pueden utilizar para el prensado el vidrio de partida según la invención y en particular el vidrio con gérmenes cristalinos según la invención, la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención y la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención. A este respecto pueden utilizarse los vidrios y las vitrocerámicas según la invención en particular en forma de piezas brutas, por ejemplo piezas brutas de vidrio masivo o piezas prensadas de polvo, por ejemplo en forma no sinterizada, parcialmente sinterizada o sinterizada densamente.

El procesamiento mecánico se realiza típicamente mediante un procedimiento de eliminación de material y en particular mediante fresado y/o pulido. Se prefiere particularmente que el procesamiento mecánico se lleve a cabo en el marco de un procedimiento CAD/CAM. Para el procesamiento mecánico se pueden utilizar el vidrio de partida según la invención, el vidrio con gérmenes cristalinos según la invención, la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención y la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención. A este respecto pueden utilizarse los vidrios y las vitrocerámicas según la invención en particular en forma de piezas brutas, por ejemplo piezas brutas de vidrio masivo o piezas prensadas de polvo, por ejemplo en forma no sinterizada, parcialmente sinterizada o sinterizada densamente. Para el procesamiento mecánico se utiliza preferentemente la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención y la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención. La vitrocerámica de disilicato de litio también puede utilizarse en una forma aún no totalmente cristalizada, que se ha producido mediante tratamiento térmico a temperatura más reducida. Esto ofrece la ventaja de que es posible un procesamiento mecánico más sencillo y, con ello, la utilización de aparatos más sencillos para el procesamiento mecánico. Después del procesamiento mecánico de un material parcialmente cristalizado de este tipo se somete este generalmente a un tratamiento térmico a temperatura más elevada y en particular de 650 a 750 °C y preferentemente de aproximadamente 700 °C, para provocar una cristalización adicional del disilicato de litio.

En general, después de la fabricación de la restauración dental conformada de forma deseada mediante prensado o procesamiento mecánico esta puede tratarse aun térmicamente, para transformar precursores utilizados, tales como vidrio de partida, vidrio con gérmenes cristalinos o vitrocerámica de metasilicato de litio, en vitrocerámica de disilicato de litio o aumentar la cristalización de disilicato de litio o reducir la porosidad, por ejemplo, de una pieza prensada de polvo porosa utilizada.

La vitrocerámica según la invención y el vidrio según la invención son adecuados, no obstante, también como material de recubrimiento de, por ejemplo, cerámicas y vitrocerámicas. La invención se refiere también, por lo tanto, a la utilización del vidrio según la invención o de la vitrocerámica según la invención para el recubrimiento de cerámicas y vitrocerámicas particulares.

5 La invención se refiere también a un procedimiento para el recubrimiento de cerámicas y vitrocerámicas, en el que la vitrocerámica según la invención o el vidrio según la invención se aplica a la cerámica o a la vitrocerámica y se expone a temperatura aumentada.

10 Esto puede realizarse en particular mediante sinterización y preferentemente mediante prensado. En la sinterización la vitrocerámica o el vidrio se aplican de una forma habitual, por ejemplo como polvo, al material que se va a recubrir, como cerámica o vitrocerámica, y a continuación se sinteriza a temperatura aumentada. En el prensado preferido se prensa la vitrocerámica según la invención o el vidrio según la invención, por ejemplo en forma de piezas prensadas de polvo o piezas brutas monolíticas, a una temperatura aumentada de, por ejemplo, 700 a 1200 °C, y con la aplicación de presión, por ejemplo de 200 a 1000 kPa. Para ello, pueden utilizarse los procedimientos descritos en el documento EP 231 773 y el horno de prensado divulgado en el mismo. Un horno adecuado es, por ejemplo, el Programat EP 5000 de Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein.

20 Es preferido que después de concluir el proceso de recubrimiento esté presente la vitrocerámica según la invención con disilicato de litio como fase cristalina principal, dado que posee unas propiedades particularmente buenas.

25 Debido a las propiedades expuestas anteriormente de la vitrocerámica según la invención y del vidrio según la invención como sus precursores son adecuados estos en particular para su utilización en la medicina dental. Por lo tanto, un objeto de la invención es también la utilización de la vitrocerámica según la invención o del 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 corona, puentes y pilares.

30 Los vidrios y las vitrocerámicas según la invención pueden mezclarse finalmente también junto con otros vidrios y vitrocerámicas para obtener un material dental con propiedades ajustadas de modo deseado. Las composiciones y en particular los materiales dentales que contienen el vidrio según la invención o la vitrocerámica según la invención en combinación con por lo menos otro vidrio y/u otra vitrocerámica representan, por lo tanto, otro objeto de la invención. Por lo tanto, el vidrio según la invención y la vitrocerámica según la invención pueden utilizarse en particular como componente principal de un material compuesto inorgánico-inorgánico o en combinación con una pluralidad de otros vidrios y/o otras vitrocerámicas, pudiendo utilizarse los materiales compuestos o las combinaciones en particular como materiales dentales. De forma particularmente preferida pueden estar presentes las combinaciones o los materiales compuestos en forma de piezas brutas sinterizadas. Ejemplos de otros vidrios y otras vitrocerámicas para la fabricación de materiales compuestos inorgánicos-inorgánicos y de combinaciones se divulgan en los documentos DE 43 14 817, DE 44 23 793, DE 44 23 794, DE 44 28 839, DE 196 47 739, DE 197 25 553, DE 197 25 555, DE 100 31 431 und DE 10 2007 011 337. Estos vidrios y estas vitrocerámicas pertenecen al grupo de los silicatos, boratos, fosfatos o aluminosilicatos. Los vidrios y las vitrocerámicas preferentes son del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (con cristales de leucita cúbicos o tetragonales), del tipo $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, del tipo silicato alcalino, del tipo silicato alcalino-de cinc, del tipo silicofosfato, del tipo $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y/o del tipo aluminosilicato de litio (con cristales de espódumeno). Por medio del mezclado de los vidrios o las vitrocerámicas de estos tipos con los vidrios y/o las vitrocerámicas según la invención puede ajustarse, por ejemplo, el coeficiente de dilatación térmica en un intervalo amplio comprendido entre 6 y $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ del modo deseado.

La invención se explicará a continuación en detalle por medio de ejemplos.

50 Ejemplos

Ejemplo 1 a 16 – Composición y fases cristalinas

Se fabricaron en total 16 vidrios y vitrocerámicas según la invención con la composición indicada en la tabla 1 mediante la fusión de los vidrios de partida correspondientes y a continuación, el tratamiento térmico para la formación de gérmenes cristalinos y la cristalización controladas.

60 Para ello, se fundieron en primer lugar los vidrios de partida en varillas masivas de 100 a 200 g a partir de las materias primas habituales a de 1400 a 1500 °C, siendo posible una fusión muy buena sin formación de burbujas o estrías. Vertiendo los vidrios de partida en agua se fabricaron fritas de vidrio que se fundieron para su homogeneización, a continuación, una segunda vez a de 1450 a 1550 °C durante un periodo de 1 a 3 h.

En los ejemplos 1 a 9 y 11 a 16 se vertieron después los vidrios fundidos obtenidos en moldes precalentados para producir monolitos de vidrio. Se demostró que todos los monolitos de vidrio eran transparentes.

65 En el ejemplo 10, el vidrio fundido obtenido se enfrió a 1400 °C y se transformó mediante un vertido en agua en un granulado finamente dividido. El granulado se secó y se molió dando un polvo con un tamaño de partícula $< 90 \mu\text{m}$.

Este polvo se humedeció con un poco de agua y se prensó con una presión de prensado de 20 MPa, dando una pieza prensada de polvo.

5 Los monolitos de vidrio (ejemplos 1-9 y 11-16), así como la pieza prensada de polvo (ejemplo 10), se transformaron mediante tratamiento térmico en vidrios y vitrocerámicas según la invención. Los tratamientos térmicos utilizados para la formación de gérmenes cristalinos controlada y la cristalización controlada también se indican en la tabla 1. A este respecto, significan

- 10 T_N y t_N Temperatura utilizada y tiempo para la formación de gérmenes cristalinos
 T_c y t_c Temperatura utilizada y tiempo para la cristalización de disilicato de litio o metasilicato de litio

15 Es evidente que un primer tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 480 y 510 °C condujo a la formación de vidrios de silicato de litio con gérmenes cristalinos y estos vidrios en el caso de los ejemplos 1-10 y 12 cristalizaron mediante otro tratamiento térmico ya a de 700 a 750 °C y en particular a 700 °C dando vitrocerámicas con disilicato de litio como fase cristalina principal, tal como se determinó mediante análisis de difracción de rayos X. El tratamiento térmico a una temperatura comprendida únicamente entre 660 y 680 °C condujo en el caso de los ejemplos 11 y 13-16 a la formación de vitrocerámicas con metasilicato de litio como fase cristalina principal.

20 Las vitrocerámicas de disilicato de litio producidas tenían una tenacidad a la rotura elevada, medida como factor de intensidad de tensión K_{IC} , superior a 2,0 MPa·m^{0,5}.

25 También la resistencia biaxial σ_B fue, con por lo menos 480 MPa, elevada. Se determinó según la norma dental ISO 6872 (2008) en cuerpos de ensayo que se habían fabricado mediante procesamiento mecánico de la vitrocerámica de disilicato de litio correspondiente. Para el procesamiento, se utilizó una máquina CEREC-InLab (Sirona, Bensheim).

30 Las vitrocerámicas de disilicato de litio y de metasilicato de litio pudieron conformarse muy bien mecánicamente en un procedimiento CAD/CAM o mediante presión en caliente en forma de diversas restauraciones dentales que, cuando fue necesario, se proveyeron también de un recubrimiento.

También pudieron aplicarse mediante prensado en caliente como recubrimientos sobre restauraciones dentales particulares, por ejemplo, para recubrirlas de un modo deseado.

35 **Ejemplo 17 – Prensado en caliente de vidrio con gérmenes cristalinos**

Se fabricó, en cada caso, un vidrio con la composición según los ejemplos 6 y 7 mezclando las material primas correspondientes en forma de óxidos y carbonatos 30 minutos en un mezclador Turbola y a continuación se fundieron a 1450 °C durante 120 min en un crisol de platino. El material fundido se vertió en agua para obtener un granulado finamente dividido de vidrio. Este granulado de vidrio se fundió de nuevo a 1530 °C durante 150 min, para obtener un vidrio fundido con una homogeneidad particularmente elevada. La temperatura se redujo durante 30 min a 1500 °C y a continuación se vertieron piezas brutas cilíndricas de vidrio con un diámetro de 12,5 mm en moldes de acero o moldes de grafito divisibles precalentados. Después los cilindros de vidrio obtenidos en el intervalo comprendido entre 480 y 560 °C según la composición formaron gérmenes cristalinos y se destensaron.

45 Los cilindros de vidrio que formaron gérmenes cristalinos se procesaron mediante prensado en caliente a una temperatura de prensado comprendida entre 900 y 1100 °C utilizando un horno de prensado EP600, Ivoclar Vivadent AG, para dar restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, laminados, coronas, laminaciones y laminados. Pudo comprobarse en cada caso que la fase cristalina principal era disilicato de litio.

Tabla I

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Composición	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
SiO ₂	73,8	75,0	73,8	72,8	73,8	73,8	73,8	73,8	75,3	76,6	62,1	76,4
Li ₂ O	15,3	15,5	15,3	15,1	15,3	15,3	15,3	15,3	15,7	15,9	12,9	15,9
P ₂ O ₅	3,4	3,4	3,4	2,9	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	-	7,0	3,5
Al ₂ O ₃	3,0	3,0	3,0	3,2	-	-	-	-	3,5	3,0	3,0	-
Rb ₂ O	4,5	3,1	-	6,0	4,5	-	-	2,0	2,0	4,5	7,5	4,2
Cs ₂ O	-	-	4,5	-	-	4,5	4,5	-	-	-	7,5	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	3,0	3,0	-	3,0	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-
Ag ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Propiedades ópticas (después de vertido)	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	ligera- mente opales- cente	transpa- rente
T _g / °C	467	475	470	469	479	481	479	471	471	471	488	475
T _N / °C	480	480	480	500	500	500	500	500	490	490	510	500
T _N / min	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _c / °C	700	700	700	700	700	700	700	700	700	750	680	740
t _c / min	20	20	20	20	20	20	20	20	20	30	20	20
Fase cristalina principal	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Dislicato de litio	Metasilicato de litio	Dislicato de litio
Otras fases cristalinas	Li ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄	Li ₂ SiO ₃	Cuarzo, Li ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄	Li ₂ SiO ₃	Metasilicato de litio	-	Li ₃ PO ₄ , cristobalita			
K _{IC} / MPa·m ^{1/2}	2,29	2,31	2,08	2,67	2,38	2,45	2,56	2,36	-	-	-	-
O _B / MPa	610	-	-	-	-	480	-	-	-	-	-	-

Ejemplo	13	14	15	16
Composición	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
SiO ₂	70,1	72,8	70,1	70,2
Li ₂ O	14,5	15,1	19,0	14,5
P ₂ O ₅	3,2	4,0	3,4	3,2
Al ₂ O ₃	2,9	3,0	3,0	2,8
Rb ₂ O	4,3	5,1	4,5	-
Cs ₂ O	-	-	-	4,3
Y ₂ O ₃	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-
Ag ₂ O	-	-	-	-
ZrO ₂	5,0	-	-	5,0
Propiedades ópticas (después de vertido)	transparente	transparente	transparente	transparente
T _g / °C	484	469	455	493
T _N / °C	500	500	500	500
T _N / min	10	10	10	10
T _c / °C	660	680	660	660
t _c / min	20	20	20	20
Fase cristalina principal	Metasilicato de litio	Metasilicato de litio	Metasilicato de litio	Metasilicato de litio
Otras fases cristalinas	-	-	Disilicato de litio	Disilicato de litio

REIVINDICACIONES

- 5 1. Vitrocerámica de silicato de litio, que contiene un óxido metálico monovalente seleccionado de entre Rb_2O , Cs_2O y mezclas de los mismos y que contiene menos del 5,1% en peso de Al_2O_3 y menos del 1,0% en peso de K_2O .
- 10 2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, en la que se excluye la vitrocerámica de silicato de vidrio, que contiene por lo menos el 6,1% en peso de ZrO_2 , y/o se excluye la vitrocerámica de silicato de litio, que contiene por lo menos el 8,5% en peso de óxido metálico de transición seleccionado de entre el grupo constituido por óxidos de itrio, óxidos de metales de transición con un número atómico de 41 a 79 y mezclas de estos óxidos.
- 15 3. Vitrocerámica según la reivindicación 1 o 2, que contiene menos del 0,5% en peso y preferentemente menos del 0,1% en peso de K_2O , y/o que contiene K_2O , Na_2O y mezclas de los mismos en una cantidad inferior al 1,0, en particular, inferior al 0,5 y preferentemente inferior al 0,1% en peso.
- 20 4. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene menos del 4,0, de forma particularmente preferida menos del 3,0% en peso de Al_2O_3 y de forma muy particularmente preferida, está esencialmente exenta de Al_2O_3 , o en la que la relación molar entre el óxido metálico monovalente y Al_2O_3 es por lo menos de 0,5 y preferentemente de 0,5 a 1,5.
- 25 5. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene menos del 3,8, en particular menos del 3,6 y preferentemente menos del 2,5% en peso de BaO .
- 30 6. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene el óxido metálico monovalente o mezclas de los mismos en una cantidad comprendida entre 0,1 y 17,0, en particular entre 1,0 y 15,0, y preferentemente entre 1,5 y 8,0% en peso.
- 35 7. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta un metasilicato de litio como fase cristalina principal y en particular, presenta más del 5% en volumen, preferentemente más del 10% en volumen y de forma particularmente preferida, más del 20% en volumen de cristales de metasilicato de litio.
- 40 8. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 7, que presenta disilicato de litio como fase cristalina principal y presenta en particular, más del 10% en volumen, preferentemente más del 20% en volumen y de forma particularmente preferida, más del 30% en volumen de cristales de disilicato de litio.
- 45 9. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene entre el 55,0 y el 85,0, en particular entre el 60,0 y el 78,0 y preferentemente entre el 62,0 y el 77,0% en peso de SiO_2 .
- 50 10. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene entre el 9,0 y el 20,0, en particular entre el 9,0 y el 17,0 y preferentemente, entre el 12,0 y el 16,0% en peso de Li_2O , y/o en la que la relación en peso entre SiO_2 y Li_2O es de 2,2 a 2,6, en particular de 2,3 a 2,5 y preferentemente de 2,4 aproximadamente.
- 55 11. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene entre el 0 y el 12,0, en particular entre el 1,0 y el 12,0, preferentemente entre el 2,0 y el 9,0 y de forma muy particularmente preferida entre el 2,5 y el 7,5% en peso de P_2O_5 .
- 60 12. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene por lo menos uno y preferentemente todos los componentes siguientes:
- | <u>Componente</u> | <u>% en peso</u> |
|---------------------|--|
| SiO_2 | de 55,0 a 85,0 |
| Li_2O | de 9,0 a 17,0 |
| Rb_2O y/o Cs_2O | de 0,1 a 15,0 |
| P_2O_5 | de 0 a 12,0, preferentemente, de 1,0 a 12,0. |
- 65 13. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 12, que presenta disilicato de litio como fase cristalina principal y tiene una tenacidad a la rotura, medida como valor K_{IC} , de por lo menos aproximadamente $2,0 MPa \cdot m^{0,5}$ y en particular, de por lo menos aproximadamente $2,3 MPa \cdot m^{0,5}$.
14. Vidrio de partida, que contiene los componentes de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6 o 9 a 12.

15. Vidrio de silicato de litio con gérmenes cristalinos, que son aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio y/o de disilicato de litio, conteniendo el vidrio los componentes de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6 o 9 a 12.
- 5 16. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 13 o vidrio según la reivindicación 14 o 15, en la que el vidrio y la vitrocerámica están presentes en forma de un polvo, de un granulado, de una pieza bruta o de una restauración dental.
- 10 17. Procedimiento para la fabricación de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 13 o 16 o del vidrio según la reivindicación 15 o 16, en el que el vidrio de partida según la reivindicación 14 o 16, el vidrio con gérmenes cristalinos según la reivindicación 15 o 16 o la vitrocerámica con metasilicato de litio como fase cristalina principal según una de las reivindicaciones 7, 9 a 12 o 16 se somete por lo menos a un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950, en particular entre 450 y 750, preferentemente, entre 450 y 720 y de forma muy particularmente preferida, entre 450 y 700 °C.
- 15 18. Utilización de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 13 o 16 o del vidrio según una de las reivindicaciones 14 a 16 como material dental y en particular, para el recubrimiento de restauraciones dentales y preferentemente para la preparación de restauraciones dentales.
- 20 19. Utilización para la fabricación de restauraciones dentales según la reivindicación 18, en la que la vitrocerámica o el vidrio se conforma mediante prensado o procesamiento mecánico para dar la restauración dental deseada, en particular puentes, restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, laminados, pilares, coronas parciales, coronas o fundas.
- 25 20. Procedimiento para la fabricación de una vitrocerámica de silicato de litio, que contiene un óxido metálico monovalente seleccionado de entre Rb_2O , Cs_2O y mezclas de los mismos, en el que
- 30 (a) un vidrio de partida, que contiene los componentes de la vitrocerámica, se somete a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 480 y 560 °C para formar un vidrio con gérmenes cristalinos que son adecuados para la formación de cristales de disilicato de litio, y
- (b) el vidrio con gérmenes cristalinos se somete a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 700 y 750 °C, para formar una vitrocerámica con disilicato de litio como fase cristalina principal.