

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 514**

51 Int. Cl.:

C03C 10/00 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

A61K 6/02 (2006.01)

A61K 6/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2004 E 10013142 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2269960**

54 Título: **Materiales de silicato de litio**

30 Prioridad:

07.08.2003 DE 10336913

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

05.04.2016

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)

Bendererstrasse 2

9494 Schaan, LI

72 Inventor/es:

SCHWEIGER, MARCEL;

RHEINBERGER, VOLKER;

BÜRKE, HARALD y

HÖLAND, WOLFRAM

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 565 514 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

Materiales de silicato de litio.

5 La presente invención se refiere a materiales de silicato de litio que pueden conformarse fácilmente por mecanizado y transformarse a continuación en productos conformados de alta resistencia.

10 Existe una creciente demanda de materiales que puedan procesarse para obtener productos de restauración dental, tales como coronas, restauraciones intracoronarias ("inlays") y puentes, mediante fresadoras controladas por ordenador. Dichos métodos de tipo CAD/CAM resultan muy atractivos porque permiten proporcionar rápidamente al paciente la restauración deseada. Así, el dentista tiene a su disposición un llamado tratamiento en el consultorio ("chair-side").

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

20 En primer lugar, en la restauración final que se prepare, dichos materiales tienen que tener unas propiedades ópticas atractivas, tales como una translucidez y un tono de color que imiten el aspecto de los dientes naturales. Además, tienen que tener una resistencia y una durabilidad química elevadas para que puedan adoptar la función del material dental natural y mantener estas propiedades durante un período suficiente, a la vez que están en permanente contacto con los fluidos de la cavidad bucal, que pueden ser incluso agresivos, por ejemplo de naturaleza ácida.

25 En segundo lugar, lo que es de gran importancia, debe ser posible mecanizarlos de un modo sencillo para obtener la forma deseada sin que se produzca un indebido desgaste de las herramientas utilizadas y en un tiempo breve. Esta característica exige una resistencia relativamente baja del material y, por lo tanto, contrasta con las propiedades deseadas para la restauración final, tal como se han mencionado anteriormente.

30 La dificultad de combinar las propiedades de baja resistencia en la etapa de procesamiento del material y de alta resistencia de la restauración final se refleja en los materiales conocidos para procesamiento CAD/CAM, que son insatisfactorios, particularmente, en lo que respecta a su fácil mecanizabilidad.

35 El documento DE-A-197 50 794 da a conocer vitrocerámicas de disilicato de litio destinadas principalmente a ser conformadas en la geometría deseada por un proceso de prensado en caliente, en el que el material fundido se comprime en estado viscoso. También es posible conformar estos materiales por procesos de fresado asistido por ordenador. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que el mecanizado de estos materiales da lugar a un desgaste muy elevado de las herramientas y a tiempos de procesamiento muy prolongados. Estas desventajas están causadas por las elevadas resistencia y tenacidad impartidas principalmente a los materiales por la fase cristalina de disilicato de litio. Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que las restauraciones mecanizadas tienen una resistencia de borde baja. El término "resistencia de borde" se refiere a la resistencia de las partes de la restauración que tienen un espesor pequeño, del orden de unas pocas 1/10 mm.

45 También se han intentado otros enfoques para lograr una fácil mecanizabilidad junto con una alta resistencia de la restauración final. Los documentos EP-B-774 993 y EP-B-817 597 describen materiales cerámicos a base de Al_2O_3 o ZrO_2 , que se mecanizan en estado no sinterizado, también llamado "estado verde". A continuación, los cuerpos verdes se sinterizan para aumentar su resistencia. Sin embargo, estos materiales cerámicos sufren una contracción drástica de hasta el 50% en volumen (o hasta el 30% como contracción lineal) durante la etapa final de sinterización. Esto provoca dificultades en la preparación de las restauraciones con las dimensiones deseadas exactas. Esta contracción sustancial representa un problema particular si se fabrican restauraciones complejas, tales como un puente de varios tramos.

50 A través de S.D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass", Ind. Eng. Chem., 45, 115-118 (1993) y S.D. Stookey: "Photosensitively Opacifiable Glass" US-A-2 684 911 (1954), se sabe también que, en las vitrocerámicas de silicato de litio, en un primer momento puede formarse una fase metaestable. Por ejemplo, en las vitrocerámicas fotosensibles (Fotoform®, FotoCeram®), se forman partículas de Ag mediante luz UV. Estas partículas de Ag sirven como agente de cristalización en una fase de metasilicato de litio. En una etapa posterior, las zonas expuestas a la luz se lavan con HF diluido. Este procedimiento es posible porque la solubilidad de la fase de metasilicato de litio en HF es mucho mayor que la solubilidad del vidrio matriz. La parte de vidrio remanente después de dicho proceso de solubilización (Fotoform®) puede transferirse a una vitrocerámica de disilicato de litio (FotoCeram®) mediante un tratamiento térmico adicional.

60 Por otro lado, las investigaciones de Borom, por ejemplo, M.-P. Borom, A.M. Turkalo, R.H. Doremus: "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 58, No. 9-10, 385-391 (1975) y M.-P. Borom, A.M. Turkalo, R.H. Doremus: "Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken" DE-A-24 51 121 (1974), ponen de manifiesto que una vitrocerámica de disilicato de litio puede cristalizar en primer lugar y en cantidades variables

como fase de metasilicato de litio metaestable. Sin embargo, también existen composiciones que cristalizan en forma de fase de disilicato desde el principio y en las que la fase de metasilicato no está presente en absoluto. No se ha publicado ninguna investigación sistemática de este efecto. A partir de las investigaciones de Borom se sabe también que la vitrocerámica que contiene metasilicato de litio como fase principal tiene una resistencia reducida en comparación con la de una vitrocerámica que sólo contiene una fase de disilicato de litio.

El documento US 6 455 451 B1 se refiere a un procedimiento para preparar una restauración dental. Dicho procedimiento comprende: proporcionar una masa fundida de un vidrio que comprende SiO₂, Li₂O, K₂O, Al₂O₃ y P₂O₅ como componentes principales; enfriar la masa fundida con agua o introducirla en moldes de acero para producir una pieza en bruto de partida; someter la pieza en bruto de partida a una etapa de nucleación, que se lleva a cabo dentro de un intervalo de 450°C a 700°C y, preferentemente, dentro de un intervalo de 500°C a 650°C por un período comprendido entre 0,5 horas y 4 horas; a continuación, llevar a cabo una etapa de crecimiento cristalino dentro de un intervalo de 800°C a 1.000°C y, preferentemente, dentro de un intervalo de 830°C a 930°C por un período comprendido entre 0,5 horas y 48 horas; y someter la pieza en bruto a deformación viscosa, por ejemplo, por mecanizado, para obtener una restauración dental con la geometría deseada. Las mejores propiedades se obtienen cuando las fases de metasilicato de litio (Li₂SiO₃) y sílice están prácticamente ausentes, la fracción volumétrica de Li₃PO₄ es menor del 5% y la fracción volumétrica de disilicato de litio (Li₂Si₂O₅) está comprendida entre el 35% y el 60%.

Así pues, los materiales del estado de la técnica presentan algunas desventajas. Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en eliminar dichas desventajas y, en particular, dar a conocer un material que, sobre todo, pueda ser conformado fácilmente por procesos de fresado y recorte asistidos por ordenador y que, posteriormente, puedan convertirse en productos dentales de alta resistencia que presenten, asimismo, una alta durabilidad química y excelentes propiedades ópticas, y que experimenten una contracción drásticamente reducida durante dicha conversión final.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una restauración dental según las reivindicaciones 1 a 12.

La presente invención también se refiere a la utilización de una pieza en bruto de silicato de litio según la reivindicación 13 y a la pieza en bruto de silicato de litio según la reivindicación 14.

Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto que, mediante la utilización de un vidrio de partida con una composición muy específica y un proceso específico, es posible obtener la vitrocerámica según la presente invención, que presenta metasilicato de litio metaestable (Li₂SiO₃) como fase cristalina principal en lugar de disilicato de litio (Li₂Si₂O₅). Esta vitrocerámica de metasilicato de litio tiene una resistencia y una dureza bajas y, por consiguiente, puede mecanizarse fácilmente para obtener la forma deseada, incluso para restauraciones dentales complejas, pero, después de dicho mecanizado, puede convertirse mediante un tratamiento térmico en un producto de vitrocerámica de disilicato de litio con propiedades mecánicas excepcionales, excelentes propiedades ópticas y una muy buena estabilidad química, que, en consecuencia, experimenta una contracción muy limitada.

El material vitrocerámico de silicato de litio puede comprender los siguientes componentes

<u>Componente</u>	<u>% en peso%</u>
SiO ₂	64,0 - 73,0
Li ₂ O	13,0 - 17,0
K ₂ O	2,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	0,5 - 5,0
P ₂ O ₅	2,0 - 5,0

y comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal.

Resulta preferido que el material de silicato de litio comprenda, además, los siguientes componentes adicionales, independientemente uno de otro

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
ZnO	0,5 - 6,0, preferentemente 2,0 - 6,0
Na ₂ O	0,0 - 2,0
Me ^{II} O	0,0 - 7,0, preferentemente 0,0 - 5,0
ZrO ₂	0,0 - 2,0
óxidos metálicos colorantes y fluorescentes	0,5 - 7,5,

siendo Me^{II}O uno o más miembros seleccionados entre el grupo que comprende CaO, BaO, SrO y MgO.

Resulta particularmente preferido un material de silicato de litio que comprende los siguientes componentes, independientemente uno de otro, en las siguientes cantidades:

ES 2 565 514 T3

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
SiO ₂	65,0 - 70,0
Li ₂ O	14,0 - 16,0
K ₂ O	2,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	1,0 - 5,0
P ₂ O ₅	2,0 - 5,0
ZnO	2,0 - 6,0
Na ₂ O	0,1 - 2,0
Me ^{II} O	0,1 - 7,0, preferentemente 0,1 - 5,0
ZrO ₂	0,1 - 2,0
óxidos metálicos colorantes y fluorescentes	0,5 - 3,5

siendo Me^{II}O uno o más miembros seleccionados entre el grupo que comprende CaO, BaO, SrO y MgO, y

- 5 seleccionándose preferentemente el metal del uno o más óxidos metálicos colorantes y fluorescentes dentro del grupo que comprende Ta, Tb, Y, La, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe y Mn.

10 La expresión "... independientemente el uno del otro..." significa que se selecciona, por lo menos, una de las cantidades preferidas, y que, por lo tanto, no es necesario que todos los componentes estén presentes en las cantidades preferidas.

15 Como componentes colorantes o componentes fluorescentes se pueden utilizar, por ejemplo, óxidos de elementos del bloque f, de modo que la lista de metales indicada anteriormente no debe considerarse limitante. Los componentes colorantes o fluorescentes garantizan que el color del producto dental final coincide con el del material natural de los dientes del paciente.

En la composición anterior, el P₂O₅ actúa como agente de nucleación para los cristales de metasilicato de litio, y se requiere una concentración mínima del 2% en peso para la nucleación necesaria.

20 Además de los componentes mencionados anteriormente, la vitrocerámica puede comprender, además, componentes adicionales para mejorar la procesabilidad técnica del vidrio. Dichos componentes adicionales pueden ser, particularmente, compuestos como B₂O₃ y F, que en general están presentes en una cantidad comprendida entre el 0 y el 5,0% en peso.

25 Resulta particularmente preferido un material de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, que comprende entre el 67,0% y el 70,0% en peso de SiO₂.

30 Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto que debe estar presente una parte volumétrica específica de metasilicato de litio para obtener excelentes propiedades de procesamiento. Por consiguiente, resulta preferente, además, que la fase cristalina de metasilicato de litio forme del 20% al 50% en volumen y, en particular, del 30% al 40% en volumen, del material de silicato de litio. Dicha porción volumétrica provoca que los cristales estén presentes bastante alejados entre sí y, por consiguiente, evita una resistencia demasiado elevada del material de silicato de litio.

35 Preferentemente, los cristales de metasilicato de litio tienen forma laminar o de plaquitas. Esto proporciona una muy buena mecanizabilidad del material de silicato de litio sin utilizar mucha energía y sin producirse roturas incontroladas. Este último aspecto de rotura incontrolada es conocido, por ejemplo, en vidrios que son generalmente inadecuados para el mecanizado. Se supone que la morfología preferente de los cristales de metasilicato de litio es asimismo responsable de la resistencia de borde sorprendentemente alta de los productos, de modo que pueden
40 fabricarse, por ejemplo, restauraciones dentales complejas a partir del material de silicato de litio.

45 El material de silicato de litio se encuentra en forma de pieza en bruto. Habitualmente, dicha pieza en bruto adopta la forma de pequeño cilindro o de bloque rectangular. La forma exacta depende del aparato específico utilizado para el mecanizado asistido por ordenador deseado de la pieza en bruto.

Preferentemente, tras el mecanizado, el material de silicato de litio tiene la forma de una restauración dental, tal como una restauración intracorona, una restauración extracorona ("onlay"), un puente, un pilar, un revestimiento ("facing"), una carilla ("veneer"), una faceta, una corona, una corona parcial, una estructura ("framework") o una cofia ("coping").

50 También se da a conocer un material de disilicato de litio que se forma en un procedimiento que incluye una etapa en la que se produce una fase que comprende principalmente metasilicato de litio cristalino, convirtiéndose a continuación el metasilicato de litio en disilicato de litio.

55 También se da a conocer un producto dental formado por disilicato de litio, formándose dicho disilicato de litio en un

procedimiento que incluye una etapa en la que se produce una fase que comprende principalmente metasilicato de litio cristalino, convirtiéndose a continuación el metasilicato de litio en disilicato de litio.

5 Según la presente invención, se prepara una pieza en bruto de silicato de litio con cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal por un procedimiento que comprende

(a) producir una masa fundida de un vidrio de partida, que contiene los componentes iniciales SiO_2 , Li_2O , K_2O , Al_2O_3 y P_2O_5 como componentes principales,

10 (b) verter la masa fundida del vidrio de partida en un molde para formar una pieza en bruto del vidrio de partida y enfriar dicha pieza en bruto de vidrio a la temperatura ambiente,

15 (c) someter la pieza en bruto del vidrio de partida a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura, a fin de obtener un producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para la formación de cristales de metasilicato de litio,

20 (d) someter el producto de vidrio de la etapa (c) a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura, que es más alta que la primera temperatura, a fin de obtener la pieza en bruto de silicato de litio con cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal.

Resulta preferido un procedimiento según se ha descrito anteriormente, en el que el vidrio de partida de la etapa (a) comprende, además, ZnO , Na_2O , $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, ZrO_2 y óxidos metálicos colorantes y fluorescentes, donde $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ es uno o más miembros seleccionados entre el grupo que comprende CaO , BaO , SrO y MgO .

25 Resulta aún más preferido un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que el vidrio de partida de la etapa (a) comprende los siguientes componentes iniciales, independientemente uno de otro, en las siguientes cantidades

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
SiO_2	65,0 - 70,0
Li_2O	14,0 - 16,0
K_2O	2,0 - 5,0
Al_2O_3	1,0 - 5,0
P_2O_5	2,0 - 5,0
ZnO	2,0 - 6,0
Na_2O	0,1 - 2,0
$\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$	0,1 - 7,0, preferentemente 0,1 - 5,0
ZrO_2	0,1 - 2,0
óxidos metálicos colorantes y fluorescentes	0,5 - 3,5

30 siendo $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ uno o más miembros seleccionados entre el grupo que comprende CaO , BaO , SrO y MgO , y

seleccionándose preferentemente el metal o metales del uno o más óxidos metálicos colorantes y fluorescentes dentro del grupo que comprende Ta, Tb, Y, La, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe y Mn.

35 En la etapa (a) se produce una masa fundida de un vidrio de partida que contiene los componentes de la vitrocerámica. Con este propósito, se prepara una mezcla correspondiente de materiales de partida adecuados, tales como carbonatos, óxidos y fosfatos, y se calienta a temperaturas, particularmente, comprendidas entre 1.300°C y 1.600°C , durante un período de 2 a 10 horas. Con el fin de obtener un grado de homogeneidad particularmente alto, la masa fundida de vidrio obtenida puede verterse sobre agua para formar gránulos de vidrio, que se funden de nuevo.

40 En la etapa (b), la masa fundida del vidrio de partida se vierte en un molde correspondiente, por ejemplo, un molde de acero, y se enfría a temperatura ambiente para obtener un producto de vidrio.

45 Preferentemente, el enfriamiento se lleva a cabo de modo controlado, a fin de permitir una relajación del vidrio y evitar tensiones en la estructura, que se asocian a cambios bruscos de temperatura. Como regla general, por consiguiente, la masa fundida se vierte en moldes precalentados, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 400°C . A continuación, el producto se puede enfriar lentamente en un horno a temperatura ambiente.

50 En la etapa (c), el vidrio de partida se somete a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura, a fin de provocar la formación de núcleos adecuados para cristales de metasilicato de litio. Preferentemente, este primer tratamiento térmico comprende calentar el producto de vidrio durante un período comprendido entre 5 minutos y 1 hora a una primera temperatura comprendida entre 450°C y 550°C . En algunos casos, resulta conveniente combinar la etapa b) y la etapa c) para relajar el artículo de vidrio y provocar la nucleación de los cristales de

55

metasilicato de litio en un único tratamiento térmico, por lo que un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la etapa (c) se sustituye por una modificación de la etapa (b), de tal modo que, durante el proceso de enfriamiento, se mantiene una temperatura comprendida aproximadamente entre 450°C y 550°C durante un período comprendido aproximadamente entre 5 minutos y 50 minutos para obtener el producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para la formación de los cristales de metasilicato de litio durante la etapa (b), constituye otra forma de realización de la presente invención.

Un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que, en la etapa (c), el primer tratamiento térmico comprende calentar la pieza en bruto del vidrio de partida a una temperatura comprendida aproximadamente entre 450°C y 550°C durante un período comprendido aproximadamente entre 5 minutos y 1 hora, constituye otra forma de realización preferente de la presente invención.

A continuación, el producto de vidrio que comprende los núcleos deseados se enfría a temperatura ambiente.

En la siguiente etapa (d), el producto de vidrio que comprende los núcleos deseados de Li_2SiO_3 se somete a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura, que es más alta que la primera temperatura. Este segundo tratamiento térmico da lugar a la formación deseada de cristales de metasilicato de litio como componente mayoritario y, preferentemente, como única fase cristalina, por lo que produce la vitrocerámica de metasilicato de litio. Preferentemente, dicho segundo tratamiento térmico de la etapa (d) comprende calentar el producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para la formación de cristales de silicato de litio a una segunda temperatura comprendida aproximadamente entre 600°C y 700°C durante un período comprendido aproximadamente entre 10 minutos y 30 minutos.

El perfil de temperatura de un proceso de este tipo se ejemplifica en la figura 1. Empezando a partir de la masa fundida (1), es decir, al final de la etapa a), la temperatura disminuye para la relajación del producto en un intervalo de temperatura de 500°C a 450°C (2). A continuación, la temperatura se puede llevar a la temperatura ambiente (línea continua), etapa b), y a continuación llevarse a una temperatura comprendida aproximadamente entre 450°C y 550°C, o se puede mantener dentro del intervalo de temperatura de 450°C a 500°C (línea de puntos). En la zona marcada con el número de referencia (3), etapa c), la nucleación se produce a una temperatura comprendida entre 450°C y 550°C y resulta afectada por el P_2O_5 . A continuación, el material de vidrio se puede calentar directamente hasta una temperatura comprendida entre 600°C y 700°C y mantenerse a dicha temperatura (4), período durante el cual se forma metasilicato de litio, etapa d). A continuación, el material se puede enfriar (línea continua), por ejemplo a aproximadamente la temperatura ambiente, para su procesamiento de rectificado, fresado o procesamiento CAD-CAM, y luego puede llevarse a una temperatura comprendida aproximadamente entre 700°C y 950°C, o llevarse directamente a una temperatura comprendida entre 700°C y 950°C (línea de puntos), a cuya temperatura (5) tiene lugar la segunda cristalización, formándose el disilicato de litio, y donde se puede llevar a cabo un tratamiento térmico adicional o de prensado en caliente.

Dependiendo de la composición específica del vidrio de partida seleccionado, el experto en la materia puede determinar las condiciones adecuadas en las etapas (c) y (d) para obtener materiales con la morfología y el tamaño deseados de los cristales de metasilicato de litio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis por difracción de rayos X. Para ilustrar adicionalmente este procedimiento, las figuras 2 a 5, junto con las tablas I y II de la sección de ejemplos, indican cómo se obtuvieron los datos relevantes para el ejemplo 13 utilizando dichas mediciones, siendo por consiguiente aplicables en general. Además, estos análisis permiten asimismo la identificación de las condiciones que evitan o limitan la formación de otras fases cristalinas no deseadas, tales como la de disilicato de litio, con una resistencia elevada, o la de cristobalita y fosfato de litio.

Tras la etapa (d), la vitrocerámica obtenida se conforma. Esto se lleva a cabo mediante la etapa (e), en la que la vitrocerámica de metasilicato de litio se mecaniza, preferentemente, para obtener un producto de vitrocerámica con la forma deseada, particularmente, la forma de una restauración dental. Dicho mecanizado se lleva a cabo, preferentemente, por recorte o fresado. Además, resulta preferente que el mecanizado se controle mediante un ordenador, particularmente utilizando dispositivos de fresado de tipo CAD/CAM. Esto permite que el dentista tenga a su disposición un llamado tratamiento en el consultorio ("chair-side") para tratar al paciente.

Una ventaja particular de la vitrocerámica preparada según el procedimiento de la presente invención consiste en que la misma puede conformarse por mecanizado sin el indebido desgaste de las herramientas que se observa con los materiales tenaces y de alta resistencia según la técnica anterior. Esto se pone de manifiesto, particularmente, en la fácil posibilidad de pulir y recortar las vitrocerámicas según la presente invención. Por consiguiente, estos procesos de pulido y recorte exigen menos energía y menos tiempo para preparar un producto aceptable que adopte la forma de restauraciones dentales incluso muy complejas.

Las restauraciones dentales de disilicato de litio se pueden producir de muchas maneras diferentes. Algunas de uso común entre los protésicos dentales son las técnicas CAD/CAM y de prensado en caliente. Los dentistas pueden utilizar un método CAD/CAM (Cerec 2®, Cerec 3®) para producir a pie de consulta una restauración de disilicato de litio completamente cerámica. El resultado final es siempre una restauración dental con disilicato de litio como fase cristalina principal. Con este propósito, se puede utilizar la pieza en bruto preparada según el procedimiento de la

presente invención. Por consiguiente, la pieza en bruto de vitrocerámica preparada según el procedimiento de la presente invención se puede procesar de las dos maneras, por CAD/CAM o por prensado en caliente, lo que resulta muy ventajoso para el usuario.

5 Para fabricar una restauración dental mediante la técnica de prensado en caliente, se somete un lingote preparado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida aproximadamente entre 700°C y 1.200°C a fin de convertirlo en un estado viscoso. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno especial (EP 500®, EP 600®, Ivoclar Vivadent AG). El lingote de vitrocerámica está insertado en un material de revestimiento especial. Durante el tratamiento térmico, la vitrocerámica cristaliza adicionalmente. En este momento, la fase cristalina principal es disilicato de litio. La vitrocerámica viscosa fluye a una presión comprendida entre 1 MPa y 4 MPa al interior de la cavidad del material de revestimiento a fin de obtener la forma deseada para la restauración dental. Tras enfriar el molde de revestimiento a temperatura ambiente, la restauración de disilicato de litio se puede desprender por chorro de arena. La estructura se puede recubrir adicionalmente con un vidrio o una vitrocerámica por sinterización o prensado en caliente para obtener la restauración dental final con un aspecto natural.

Para producir una restauración dental mediante la técnica CAD/CAM, los bloques de silicato de litio preparados según el procedimiento de la presente invención, con disilicato de litio como posible fase cristalina minoritaria, que tiene una resistencia comprendida aproximadamente entre 80 MPa y 150 MPa, se puede mecanizar fácilmente en una unidad de CAM, tal como Cerec 2® o Cerec 3® (Sirona, Alemania). También resultan adecuadas fresadoras más grandes, tales como la DCS precimill® (DCS, Suiza). Por consiguiente, el bloque se coloca en la cámara de rectificado mediante un soporte fijo o integrado. La construcción de la restauración dental por CAD se lleva a cabo por un proceso de escaneado o mediante una cámara óptica en combinación con una herramienta de software. Para una unidad, el proceso de fresado necesita entre 10 minutos y 15 minutos. Las unidades de fresado de copia, tales como Celay® (Celay, Suiza), también son adecuadas para el mecanizado de los bloques. En primer lugar, se fabrica una copia 1:1 de la restauración deseada en cera dura. A continuación, el modelo de cera se escanea mecánicamente y se transmite mecánicamente 1:1 a la herramienta de rectificado. Por consiguiente, el proceso de rectificado no está controlado por ordenador. La restauración dental fresada debe someterse a un tratamiento térmico para obtener la vitrocerámica de disilicato de litio deseada con una alta resistencia y un color similar al de los dientes. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un intervalo comprendido entre 700°C y 900°C durante un período comprendido aproximadamente entre 5 minutos y 30 minutos. La estructura se puede recubrir adicionalmente con un vidrio o una vitrocerámica por sinterización o prensado en caliente para obtener la restauración dental final con un aspecto natural.

Los bloques con disilicato de litio como fase cristalina principal sólo pueden rectificarse en una fresadora de gran tamaño, tal como la DCS precimill® (DCS, Suiza), debido a la elevada resistencia y la tenacidad de la vitrocerámica. Por consiguiente, el bloque se coloca en la cámara de rectificado mediante un soporte metálico fijo. La construcción de la restauración dental por CAD se lleva a cabo por un proceso de escaneado en combinación con una herramienta de software. Podría llevarse a cabo un tratamiento térmico adicional dentro del intervalo de 700°C a 900°C con el fin de cerrar los defectos de superficie provocados por el proceso de rectificado. La estructura se puede recubrir adicionalmente con un vidrio o una vitrocerámica por sinterización o prensado en caliente para obtener la restauración dental final con un aspecto natural.

Además, se ha puesto de manifiesto que la vitrocerámica de metasilicato de litio de fácil mecanizado se puede convertir en un producto de vitrocerámica de disilicato de litio mediante un tratamiento térmico adicional. La vitrocerámica de disilicato de litio obtenida no sólo tiene excelentes propiedades mecánicas, tal como una resistencia elevada, sino también otras propiedades necesarias en un material para restauraciones dentales.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un producto de vitrocerámica de disilicato de litio que comprende

(f) someter la vitrocerámica de metasilicato de litio según la presente invención a un tercer tratamiento térmico para convertir los cristales de metasilicato de litio en cristales de disilicato de litio.

55 En esta etapa (f), se lleva a cabo una conversión de los cristales de metasilicato de litio metaestables en cristales de disilicato de litio. Preferentemente, este tercer tratamiento térmico implica una conversión completa en cristales de disilicato de litio y se lleva a cabo, preferentemente, por calentamiento a una temperatura comprendida entre 700°C y 950°C durante un período comprendido entre 5 minutos y 30 minutos. Las condiciones adecuadas para una determinada vitrocerámica pueden determinarse llevando a cabo análisis por difracción de rayos X a diferentes temperaturas.

También se puso de manifiesto que la conversión en una vitrocerámica de disilicato de litio está asociada con una contracción lineal muy pequeña, de sólo aproximadamente entre el 0,2% y el 0,3%, lo que es casi despreciable en comparación con una contracción lineal de hasta el 30% cuando se sinterizan cerámicas.

65 Resulta preferido un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que la pieza en bruto de silicato de

litio tiene una resistencia biaxial de, por lo menos, 90 MPa y una resistencia a la fractura de, por lo menos, 0,8 MPam^{0,5}.

5 En el procedimiento según la presente invención, la pieza en bruto de silicato de litio con metasilicato de litio como fase cristalina principal de la etapa (d) se conforma para obtener la geometría deseada por mecanizado o por prensado en caliente, obteniéndose un producto de silicato de litio conformado.

10 Dicho procedimiento, en el que la pieza en bruto de silicato de litio conformada es una restauración dental, es más preferido, y un procedimiento en el que la restauración dental es una restauración intracoronaria, una restauración extracoronaria, un puente, un pilar, un revestimiento, una carilla, una faceta, una corona, una corona parcial, una estructura o una cofia, es aún más preferido.

15 Un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que el mecanizado se lleva a cabo por rectificado o fresado, da lugar a una forma de realización preferida de la presente invención, siendo aún más preferido un procedimiento en el que el mecanizado está controlado por ordenador.

20 Un procedimiento como el descrito anteriormente, pero que comprende, además, someter el producto de silicato de litio conformado a un tercer tratamiento térmico a una tercera temperatura comprendida aproximadamente entre 700°C y 950°C durante un período comprendido aproximadamente entre 5 minutos y 30 minutos, es otro aspecto de la presente invención, y dicho procedimiento es particularmente preferido cuando el producto de silicato de litio sometido al tercer tratamiento térmico comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal, y en el que el tercer tratamiento térmico convierte los cristales de metasilicato de litio en cristales de disilicato de litio como fase cristalina principal de la restauración dental.

25 Otra forma de realización preferida de la presente invención es un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la contracción que se produce durante el tercer tratamiento térmico es menor del 0,5%, preferentemente menor del 0,3%, en volumen.

30 Un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, que comprende la conformación de un material de silicato de litio hasta obtener la geometría deseada por prensado en caliente a fin de producir la restauración dental es también un objeto de la presente invención, siendo preferente un procedimiento para la fabricación de una restauración dental como se ha descrito anteriormente, en el que el prensado en caliente comprende someter el material de silicato de litio a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida aproximadamente entre 500°C y 1.200°C para convertir el material de silicato de litio en un estado viscoso y comprimir el material viscoso de silicato de litio a una presión comprendida aproximadamente entre 1 MPa y 4 MPa en un molde o matriz para obtener la restauración dental con la geometría deseada.

35 Un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, en el que el material de silicato de litio sometido a tratamiento térmico y prensado comprende cristales de metasilicato de litio, que se convierten en cristales de disilicato de litio durante el tratamiento térmico y el prensado, es más preferido.

40 Otra forma de realización preferida de la presente invención es un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, que comprende un aumento de la resistencia y la resistencia a la fractura del material de silicato de litio.

45 Resulta preferido un procedimiento para la fabricación de una restauración dental, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la restauración dental tiene una resistencia biaxial de, por lo menos, 250 MPa y una resistencia a la fractura de, por lo menos, 1,5 MPam^{0,5}.

50 Resulta preferido un procedimiento para la fabricación de una restauración dental, tal como se ha descrito anteriormente, que comprende, además, realizar un acabado a la restauración dental para obtener un aspecto natural.

55 Lo mismo vale para un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la etapa de acabado comprende aplicar un recubrimiento a la restauración dental mediante el laminado de materiales en polvo o el prensado en caliente de un material de recubrimiento sobre la restauración dental sin acabado.

60 Resulta aún más preferido un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, en el que el tercer tratamiento térmico tiene lugar durante la cocción de los materiales de laminado o el prensado en caliente del material de revestimiento sobre la restauración dental no acabada.

65 Por lo tanto, finalmente se obtiene un producto que presenta todas las propiedades mecánicas, ópticas y de estabilidad beneficiosas que hacen que las cerámicas de disilicato de litio sean atractivas para su uso como materiales de restauración dental. Sin embargo, estas propiedades se alcanzan sin las desventajas de los materiales convencionales cuando se conforman por un proceso de tipo CAD/CAM, particularmente el indebido desgaste de las herramientas de fresado y recorte.

En consecuencia, también se da a conocer un producto de vitrocerámica de disilicato de litio que puede obtenerse por el procedimiento anterior para su preparación y tiene disilicato de litio como fase cristalina principal. Preferentemente, el producto de vitrocerámica de disilicato de litio se encuentra en forma de restauración dental. Resulta más preferido que, en la vitrocerámica de disilicato de litio, los cristales de disilicato de litio formen entre el 60% y el 80% en volumen de la vitrocerámica.

La conversión de la vitrocerámica de metasilicato de litio en un producto de vitrocerámica de disilicato de litio se asocia con un aumento sorprendentemente alto de la resistencia, en un factor de hasta aproximadamente 4. Típicamente, la vitrocerámica de metasilicato de litio tiene una resistencia de aproximadamente 100 MPa y la conversión da lugar a una vitrocerámica de disilicato de litio con una resistencia mayor de 400 MPa (medida como resistencia biaxial).

La presente invención también se refiere a una pieza en bruto de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, en la que se une y conecta un soporte a la pieza en bruto.

Una pieza en bruto de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, en la que el soporte es de un material diferente que la pieza en bruto, constituye una forma de realización de la presente invención.

Una pieza en bruto de material de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, en la que el soporte está formado por una aleación, un metal, una vitrocerámica o una cerámica, constituye una forma de realización preferida de la presente invención.

Una pieza en bruto de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, en la que el soporte está formado por el mismo material que la pieza en bruto y conformado de una sola pieza con la pieza en bruto, es otra forma de realización de la presente invención.

Una pieza en bruto de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, en la que la pieza en bruto está etiquetada con información, es otra forma de realización preferente.

Lo mismo vale para una pieza en bruto de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, en la que la información de la pieza en bruto comprende el material, el tamaño y el tipo de forma que debe mecanizarse a partir de la pieza en bruto.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una restauración de silicato de litio, que comprende preparar una pieza en bruto de silicato de litio, tal como se ha descrito anteriormente, y recubrir a continuación la restauración dental con la pieza en bruto de silicato de litio.

Resulta preferido un procedimiento para fabricar una restauración dental, tal como se ha descrito anteriormente, en el que se recubre una estructura dental por prensado en caliente de la pieza en bruto de silicato de litio sobre la estructura dental.

Resulta aún más preferido un procedimiento para fabricar una restauración dental, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la estructura dental es una corona, una corona parcial, un puente, una cofia, una carilla, un revestimiento o un pilar, y un procedimiento de este tipo, en el que la estructura dental está formada por un metal, una aleación, una cerámica o una vitrocerámica, es aún más preferido.

Un procedimiento para fabricar una restauración dental, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la cerámica comprende óxido de circonio, óxido de aluminio, un óxido mixto de circonio, un óxido mixto de aluminio o una combinación de los mismos, constituye una forma de realización particularmente preferida de la presente invención.

Un procedimiento para fabricar una restauración dental, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la pieza en bruto de silicato de litio que se reviste sobre la estructura comprende cristales de metasilicato de litio, que se convierten en cristales de disilicato de litio durante el prensado en caliente de la pieza en bruto de silicato de litio sobre la estructura dental, constituye otro objeto preferido de la presente invención.

La presente invención se describe a continuación con mayor detalle a partir de los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 18 (invención) y 19 a 20 (comparación)

Se prepararon un total de 18 productos diferentes de vitrocerámica de metasilicato de litio, así como dos cerámicas, para su comparación con las composiciones químicas indicadas en la tabla III, llevándose a cabo las etapas (a) a (d) del procedimiento descrito anteriormente, y finalmente se convirtieron en productos de vitrocerámica de disilicato de litio mediante la etapa (e) del procedimiento descrito anteriormente.

Con este propósito, se fundieron muestras de los correspondientes vidrios de partida en un crisol de platino-rodio a una temperatura de 1.500°C y durante un período de 3 horas (a).

5 Las masas fundidas de vidrio obtenidas se vertieron en moldes de acero precalentados a 300°C. Tras 1 minuto, las piezas en bruto de vidrio se introdujeron en un horno precalentado a una temperatura comprendida entre 450°C y 550°C. Los valores exactos de KB T [°C] y KB t [min] se indican en la tabla III para cada muestra. Tras este proceso de relajación y nucleación (b y c), se dejaron enfriar los bloques a temperatura ambiente. Las muestras nucleadas eran homogéneas y transparentes.

10 Las piezas en bruto de vidrio, que contenían núcleos para la cristalización, se sometieron a la etapa (d), es decir, al segundo tratamiento térmico, a fin de cristalizar el metasilicato de litio, lo que significa que las piezas en bruto de vidrio se expusieron a una temperatura de aproximadamente 650°C durante un período de aproximadamente 20 minutos, excepto el ejemplo 3, que se cristalizó a 600°C.

15 El curso de la cristalización se investigó por DSC y las fases cristalinas resultantes se analizaron por XRD a fin de identificar las condiciones ideales para este tratamiento térmico. Las “condiciones ideales”, en el contexto de la presente invención, están presentes si los dos picos de cristalización de la fase de metasilicato y la fase de disilicato, respectivamente, difieren hasta el punto de que, en el procedimiento de producción, puede implementarse una diferenciación clara, es decir, cuando se calienta una muestra a la primera temperatura de cristalización, tiene que garantizarse que, al alcanzarse la temperatura deseada dentro de la muestra, la temperatura en las regiones exteriores de la misma no alcanza la segunda temperatura de cristalización, es decir, cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre la primera y la segunda temperaturas de cristalización, mayor puede ser la masa de la muestra.

20 Para ilustrar adicionalmente el procedimiento, la figura 2 representa un gráfico de DSC de uno de los ejemplos, el ejemplo 13, una muestra de vidrio enfriado y pulverizado que se calentó con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. La cristalización del metasilicato de litio (1), la cristalización del disilicato de litio (2), así como la temperatura de transición vítrea (3) y el intervalo de temperaturas (4) para la primera cristalización se observan claramente en dicho gráfico de DSC.

25 También se da un ejemplo del análisis del desarrollo de fases por XRD a alta temperatura del mismo ejemplo 13. Por consiguiente, la figura 3 representa la medición de una muestra de vidrio a una velocidad de calentamiento constante de 2 K/min. A partir de dicha medición, se puede observar que, en este caso, la cristalización del metasilicato de litio (1) se produce a una temperatura de 510°C y que, en este caso, la resolución del metasilicato de litio y la cristalización del disilicato de litio (2) se producen a una temperatura de 730°C.

30 La figura 4 representa un análisis de fases por XRD del ejemplo 13 tras la nucleación a 500°C durante 7 min y la primera cristalización a 650°C y 20 min.

35 Los datos correspondientes se presentan en la tabla I:

Tabla I:

1	2	3
Distancia interplanar d en 0,1 nm de barrido	Distancia interplanar d en 0,1 nm de patrón	Índice
4,628	4,690	LS 020
3,296	3,301	LS 111
	2,708	LS 130
2,685	2,700	LS 200
2,355	2,342	LS 131
2,333	2,331	LS 002

45 La figura 5 representa una micrografía SEM de electrones retrodispersados del mismo ejemplo con la misma historia térmica, con la superficie sometida a ataque químico con HF al 1% durante 8 s. Pueden apreciarse claramente unos orificios que ponen de manifiesto la presencia anterior de cristales de metasilicato de litio.

50 En este momento, los bloques resultantes estaban listos para la etapa (e), es decir, la conformación de la vitrocerámica de metasilicato de litio en la forma deseada por corte con torno o por fresado en una fresadora CAD-CAM (por ejemplo, CEREC 3®). Se analizaron la mecanizabilidad y la resistencia de borde de las piezas en bruto de vitrocerámica de metasilicato de litio obtenidas. Se cortaron 10 discos de una varilla de 12 mm de diámetro para las mediciones de resistencia biaxial. Los resultados de estos análisis se recogen en la tabla IV. Se prepararon otros diez discos y se sometieron a un tercer tratamiento térmico (f).

55 En caso de que las piezas en bruto contengan óxidos colorantes y fluorescentes, los bloques en el estado de

metasilicato parecen tener un color rojizo o azulado. Este efecto desaparece cuando se forma la fase de disilicato y las piezas en bruto se vuelven del color deseado.

5 Por último, las piezas en bruto de vitrocerámica de metasilicato de litio se sometieron a una segunda cristalización, la etapa (f), a 850°C durante 10 min, excepto el ejemplo 3, que se cristalizó a 830°C, es decir, el tercer tratamiento térmico, que en general se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 700°C y 950°C, preferentemente entre 820°C y 880°C, y durante un período comprendido entre 5 minutos y 30 minutos, preferentemente entre 5 minutos y 20 minutos, para convertir el metasilicato de litio en disilicato de litio.

10 Se analizaron las fases cristalinas en los productos obtenidos. Para ilustrar adicionalmente el procedimiento, en la figura 6 se muestra el análisis de fases para el ejemplo 13 tras la nucleación a 500°C durante 7 min, una primera cristalización a 650°C durante 20 min y una segunda cristalización a 850°C durante 10 min. Los datos correspondientes se presentan en la tabla II.

15 Tabla II:

1	2	3
Distancia interplanar d en 0,1 nm de barrido	Distancia interplanar d en 0,1 nm de patrón	Índice
5,369	5,420	LS2 110
3,986	3,978	LP 120
3,855	3,834	LP 101
3,714	3,737	LS2 130
3,629	3,655	LS2 040
3,562	3,581	LS2 111
2,929	2,930	LS2 131
2,901	2,908	LS2 200
2,379	2,388	LS2 002
2,346	2,35	LS2 221
2,283	2,29	LS2 151

20 La figura 7 representa una micrografía SEM de electrones retrodispersados del mismo ejemplo con la misma historia térmica, con la superficie sometida a ataque químico con HF al 3% durante 30 s, lo que provoca la eliminación de la fase de vidrio y deja los cristales de disilicato de litio.

Además del análisis de las fases cristalinas, también se analizaron la resistencia biaxial y la durabilidad química de las muestras. Además, se evaluó su translucidez. Los resultados también se indican en la tabla IV.

25 En la tabla IV, las fases cristalinas detectadas se designan como se expone a continuación:

LS - metasilicato de litio

30 LS2 - disilicato de litio

LP - fosfato de litio,

marcándose la fase principal en negrita.

35 Para obtener información sobre la mecanizabilidad, se llevaron a cabo pruebas en un Cerec® 3, utilizándose herramientas nuevas para cada prueba. Un "minicubo" de Lego® sirvió como modelo que tenía que fresarse a partir de todas las composiciones sometidas a esta prueba y a partir de una vitrocerámica reforzada con leucita llamada ProCAD®, de Ivoclar Vivadent AG. La secuencia de operación fue la siguiente: En primer lugar, se fresó una pieza en bruto de ProCAD®, luego se fresó una pieza en bruto de la cerámica sometida a ensayo y, a continuación, se volvió a fresar una pieza en bruto de ProCAD®. La mecanizabilidad se evaluó como "muy buena" si el tiempo necesario para fresar la pieza en bruto de la cerámica sometida a ensayo estaba por debajo del 95% del tiempo necesario para fresar la pieza en bruto de ProCAD®. Con tiempos comprendidos entre el 95% y el 105% de dicho tiempo, la mecanizabilidad se calificó como "buena", con tiempos comprendidos entre el 105% y el 115%, se calificó de "aceptable" y con tiempos superiores al 115% se calificó de "mala". El tiempo medio necesario para el proceso de fresado fue de 14,0 minutos.

50 Para comparar la mecanizabilidad de las muestras de ensayo con otra vitrocerámica, se preparó una pieza en bruto según la composición dada a conocer en el documento DE 197 50 794 y se sometió a la prueba descrita anteriormente. Tras 15 minutos se abandonó la prueba, ya que sólo se había fresado aproximadamente el 10% del volumen total a fresar y las herramientas utilizadas para el fresado ya estaban desgastadas, algo que no ocurrió con ninguna de las muestras de ensayo.

La resistencia de borde se determinó como se expone a continuación:

5 Con una unidad de fresado (CEREC® 3), se fresaron piezas en bruto hasta obtener minicubos de Lego. Con un cortador de diamantes cilíndrico de 1,6 mm, se fresaron orificios ciegos. La calidad de dichos orificios ciegos se determinó comparando el área de los bordes rotos con los de una muestra de referencia (ProCAD®). La relación entre el área de los bordes rotos y el área del orificio ciego es una estimación de la resistencia de borde.

10 Se considera que una resistencia de borde es “muy buena” si la relación entre dichas zonas es menor que la de la referencia, se considera “buena” si las relaciones son aproximadamente iguales y se considera “aceptable” si el área es mayor del 110% de la muestra de referencia.

15 La durabilidad química se determinó según la norma ISO 6872, es decir, como pérdida de masa tras 16 h en ácido acético al 4% a 80°C. “Buena” significa que la solubilidad según dicho método es menor de 100 µg/cm².

La resistencia se midió como resistencia biaxial según la norma ISO 6872 o como resistencia a la flexión en 3 puntos según la norma EN 843-1:

20 Se fundieron y cristalizaron barras de 12 mm de diámetro. A partir de estas barras, se serraron 20 discos con un espesor de 1,2 mm cada uno. A continuación, 10 de estos discos se alisaron y sus superficies se pulieron con papel de SiC con un tamaño de grano de 1.000. La resistencia biaxial se midió tal como se describe en la norma ISO 6872. Los otros 10 discos se cristalizaron por segunda vez a una temperatura comprendida entre 800°C y 900°C para obtener la fase de disilicato de litio. Estas muestras solidificadas se alisaron por ambas caras y sus superficies se pulieron con papel de SiC con un tamaño de grano de 1.000. A continuación, se midió la resistencia biaxial según la norma ISO 6872.

30 Por comparación, la resistencia a la flexión se midió en barras con un tamaño de 25 x 3,5 x 3,0 mm serradas a partir de un bloque de la vitrocerámica de metasilicato de litio. Estas barras se alisaron para obtener barras con un tamaño de 25 x 2,5 x 2,0 mm, que luego se pulieron con papel de SiC con un tamaño de grano de 1.000. Los bordes también se biselaron con papel de SiC con un tamaño de grano de 1.000. La separación fue de 20 mm. Los resultados son comparables a los resultados de resistencia biaxial.

35 Además, se determinó la resistencia a la fractura mediante la aplicación de una indentación de Vickers sobre una superficie pulida y midiendo el tamaño de los defectos originados de los bordes (método de la fuerza de indentación, IF). Este método es útil como método comparativo, pero no proporciona resultados en valores absolutos. Para la comparación, se realizaron mediciones en muestras de flexión con muescas (SENB, SEVNB). Para las vitrocerámicas de disilicato de litio se obtuvieron valores de resistencia a la fractura > 2 MPam^{0,5}.

40 En la tabla II se recogen los valores de la resistencia biaxial y la resistencia a la fractura de las muestras con la fase de disilicato, es decir, las que se cristalizaron dos veces. Además, se indican cocientes que dan la relación entre la resistencia biaxial del sistema de disilicato y la resistencia biaxial del sistema de metasilicato (factor de solidificación biaxial) o la relación entre la resistencia a la fractura del sistema de disilicato y la resistencia a la fractura del sistema de metasilicato (factor de solidificación K1C).

45 La translucidez se determinó después de la segunda cristalización: se preparó una pieza de ensayo de 16 mm de diámetro y con un espesor de 2 mm y se pulió por ambas caras. El valor de contraste CR se determinó según la norma BS 5612 (British Standard) mediante un colorímetro espectral (Minolta CM-3700d). La determinación del valor de contraste consistió en dos mediciones individuales. La pieza de ensayo que se debe analizar se coloca frente a un cuerpo negro de cerámica con una reflexión máxima del 4% y, correspondientemente, frente a un cuerpo blanco de cerámica con una reflexión mínima del 86%, que a continuación se evalúan colorimétricamente. Utilizando piezas de ensayo altamente transparentes, la reflexión/absorción está provocada, principalmente, por el fondo de cerámica, mientras que la reflexión está provocada por la pieza de ensayo, en caso de utilizarse un material opaco. El cociente entre la luz reflejada sobre el fondo negro y la luz reflejada sobre el fondo blanco es la cuantificación del valor de contraste, siendo así que la translucidez total corresponde a un valor de contraste de 0 y la opacidad total a un valor de contraste de 1. Las muestras se clasificaron como se expone a continuación:

- 60 extraordinaria: CR < 0,4
- muy buena: 0,4 < CR < 0,5
- buena: 0,5 < CR < 0,6
- aceptable: 0,6 < CR < 0,8
- 65 opaca: 0,8 < CR

Tabla III

Ej. nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
KB T [°C]	500	490	520	500	500	500	500	500	500	500	520	500	500	500	500	500	500	500	500	500
KB t [min]	10	30	5	30	10	10	10	10	10	10	10	10	7	7	7	10	20	10	10	30
% en peso																				
SiO ₂	69,3	73,0	64,0	68,1	70,1	69,0	68,6	69,9	68,6	68,8	70,0	65,7	67,4	68,4	65,0	70,0	70,0	67,8	68,3	67,7
K ₂ O	4,3	4,4	4,2	4,2	4,5	4,3	4,3	4,4	2,0	5,0	5,0	4,1	4,0	2,7	2,0	4,4	3,8	4,1	4,3	4,2
Na ₂ O									2,0				0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	0,1		
SrO						2,0									2,0					
BaO			2,0				2,0								2,0					
CaO								2,0							1,0					
Li ₂ O	15,3	17,0	13,0	15,0	15,5	15,2	15,1	15,4	15,1	15,1	15,0	14,5	14,8	15,0	14,0	16,0	16,0	15,0	15,1	14,9
Al ₂ O ₃	1,1	1,1	4,0	5,0	1,1	1,1	1,1	1,1	3,0	1,1	1,1	1,1	1,1	3,0	4,1	1,8	1,1	1,1	0,0	0,0
P ₂ O ₅	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	5,0	3,8	2,0	3,8	3,8	3,5	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
MgO	1,0	0,0	1,0	0,0	5,0	1,0	1,0	1,0	0,0	1,0	0,9	1,0	0,5	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	1,0	1,0
ZrO ₂										2,0		1,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
ZnO	5,2	0,7	6,0	3,9	0,0	3,6	4,1	2,4	4,3	3,2	6,0	2,8	4,7	5,2	4,0	2,0	4,5	4,8	5,1	5,0
TiO ₂																		1,6		
V ₂ O ₅													0,2							
Fe ₂ O ₃																		0,2		
MnO ₂													0,2					0,5		
CeO ₂			2,0									0,5	2,0	1,0	0,4	1,0	0,4	0,5		
Y ₂ O ₃																			2,4	
La ₂ O ₃												0,5	0,3		1,0	0,1	0,1	0,3		3,4
Pt ₂ O ₃											1,0									
Ta ₂ O ₅											1,5									
Tb ₄ O ₇											1,5	0,5	0,5		0,5	0,5				
Er ₂ O ₃											1,0	0,3	0,3							
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla IV

Ej. nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
fases presentes tras la 1ª cristalización	LS	LS, LS2	LS	LS	LS, LS2	LS	LS	LS, LS2	LS	LS
fases presentes tras la	LS2, LP									

Ej. nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2ª cristalización										
resistencia biaxial tras la 2ª cristalización	359	424	250	314	324	472	426	404	356	319
factor de solidificación biaxial	3,0	2,4	2,5	3,4	2,4	3,5	3,5	2,3	3,2	2,7
K1C [MPam ^{0,5}] tras la 2ª cristalización	1,6	2,2	1,9	1,9	1,8	2,3	1,8	2,4	1,9	1,8
factor de solidificación K1C	1,8	1,7	2,6	2,5	1,6	2,4	2,0	1,9	1,9	1,8
tiempo de rectificado en comparación con ProCAD	93%	103%	95%	89%	98%	93%	94%	105%	94%	94%
mecanizabilidad	muy buena	buena	muy buena	muy buena	buena	muy buena	muy buena	buena	muy buena	muy buena
resistencia de borde	buena	muy buena	buena	buena	buena	buena	aceptable	buena	aceptable	buena
translucidez	muy buena	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	extraordinary	n.m.	n.m.	aceptable	n.m.
durabilidad química (ISO 6872)	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Ej. nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
fases presentes tras la 1ª cristalización	LS, LS2	LS	LS	LS	LS	LS	LS	LS	LS2	LS2
fases presentes tras la 2ª cristalización	LS2, LP, LS	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP				
resistencia biaxial tras la 2ª cristalización	301	354	381	389	342	329	420	387	440	405
factor de solidificación biaxial	1,7	2,9	3,0	3,1	2,6	2,9	3,2	3,4	2,2	2,1
K1C [MPam ^{0,5}] tras la 2ª cristalización	2,1	2,0	1,9	2,0	1,8	1,7	2,1	1,9	1,8	1,9
factor de solidificación K1C	1,6	1,9	2,1	1,8	2,0	1,6	2,2	1,9	1,0	1,5
tiempo de rectificado en comparación con ProCAD	115%	98%	90%	91%	94%	100%	95%	94%	119%	129%
mecanizabilidad	aceptable	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	buena	buena	muy buena	mala	mala
resistencia de borde	buena	aceptable	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	buena	buena	buena
translucidez	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
durabilidad química (ISO 6872)	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena

Los datos de la tabla II muestran que las vitrocerámicas de metasilicato de litio combinan una muy buena mecanizabilidad y una elevada resistencia de borde con la fácil posibilidad de convertirlas por un sencillo tratamiento térmico en vitrocerámicas de disilicato de litio, que tienen una resistencia a la flexión muy alta, así como una excelente durabilidad química y una buena translucidez, siendo todas ellas propiedades que las hacen muy atractivas como materiales útiles para la fabricación de restauraciones dentales.

A continuación se describen algunos ejemplos con mayor detalle:

Ejemplo 1:

El vidrio se fundió a una temperatura de 1.500°C durante 3 horas y se vertió en moldes de acero precalentados a 300°C. Al cabo de un minuto, las barras de vidrio se introdujeron en un horno de enfriamiento y se templaron a 500°C durante 10 minutos, y a continuación se enfriaron a temperatura ambiente.

El vidrio era homogéneo y transparente.

A continuación, la barra de vidrio se sometió a una primera cristalización a 650°C por un período de 20 minutos.

Se cortaron unos discos a partir de esta barra cilíndrica ceramizada y se midió la resistencia biaxial. El contenido de fases se analizó mediante XRD (difracción de rayos X). Se detectó únicamente fase de metasilicato de litio. La resistencia biaxial fue de 119 +/- 25 MPa.

También se midió el tiempo de fresado de los cuerpos de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue un minuto inferior al de ProCAD®, que se utilizó como referencia.

La resistencia de borde fue buena.

Otros 10 discos se sometieron a una segunda cristalización a 850°C por un período de 10 minutos y se midieron la resistencia biaxial y la resistencia a la fractura.

La resistencia biaxial fue de 359 +/- 117 MPa, que se correlaciona con un factor de solidificación de 3,0.

La resistencia a la fractura (IF) fue de 1,6 MPam^{0.5}.

La translucidez fue muy buena.

La estabilidad química según la norma ISO 6872 (ácido acético al 4%, 80°C, 16 h) fue de 37 µg/cm².

Ejemplo 6:

Se produjeron unas barras de vidrio de acuerdo con el ejemplo 1. El vidrio fue de nuevo homogéneo y transparente.

La primera cristalización se llevó a cabo a 650°C por un período de 20 minutos.

Se determinó que el metasilicato de litio era la fase principal, con presencia asimismo de trazas de disilicato de litio. La resistencia biaxial fue de 135 +/- 24 MPa.

De nuevo se midió el tiempo de fresado de un cuerpo de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue un minuto inferior al de ProCAD®, que se utilizó nuevamente como referencia.

La resistencia de borde fue muy buena.

Tras una segunda cristalización, que se llevó a cabo según el ejemplo 1, la resistencia biaxial fue de 472 +/- 85 MPa, que se correlaciona con un factor de solidificación de 3,5.

La resistencia a la fractura (IF) fue de 2,3 MPam^{0.5}.

La translucidez fue extraordinaria.

Ejemplo 9:

Se produjeron unas barras de vidrio de acuerdo con el ejemplo 1. El vidrio fue de nuevo homogéneo y transparente.

La primera cristalización se llevó a cabo a 650°C por un período de 20 minutos.

Se determinó que el metasilicato de litio era la única fase. La resistencia biaxial fue de 112 +/- 13 MPa.

De nuevo se midió el tiempo de fresado de un cuerpo de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue un minuto inferior al de ProCAD®, que se utilizó nuevamente como referencia.

5 La resistencia de borde fue buena.

Tras una segunda cristalización, que se llevó a cabo según el ejemplo 1, la resistencia biaxial fue de 356 +/- 96 MPa, que se correlaciona con un factor de solidificación de 3,16.

10 La resistencia a la fractura (IF) fue de 1,9 MPam^{0,5}.

La translucidez fue aceptable.

Ejemplo 20 (comparativo)

15 Se produjeron unas barras de vidrio de acuerdo con el ejemplo 1. El vidrio fue de nuevo homogéneo y transparente.

La primera cristalización se llevó a cabo a 650°C por un período de 20 minutos.

20 Se determinó que el disilicato de litio era la fase principal y el metasilicato de litio sólo estaba presente en trazas. La resistencia biaxial fue de 194 +/- 35 MPa.

De nuevo se midió el tiempo de fresado de un cuerpo de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue cuatro minutos mayor que el de ProCAD®, que se utilizó nuevamente como referencia.

25 La resistencia de borde fue mala.

Tras una segunda cristalización, que se llevó a cabo según el ejemplo 1, la resistencia biaxial fue de 405 +/- 80 MPa, que se correlaciona con un factor de solidificación de 2,09.

30 La resistencia a la fractura (IF) fue de 1,88 MPam^{0,5}.

La translucidez fue muy buena.

35 Este ejemplo hace aún más evidente que, a la luz de los materiales vitrocerámicos preparados según el procedimiento de la presente invención, las propiedades adversas con respecto a la mecanizabilidad del material según la técnica anterior lo descalifican para ser utilizado en aplicaciones como las mencionadas anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una restauración dental, que comprende
 - 5 (a) producir una masa fundida de un vidrio de partida que contiene los componentes iniciales SiO_2 , Li_2O , K_2O , Al_2O_3 y P_2O_5 como componentes principales,
 - (b) verter la masa fundida del vidrio de partida en un molde para formar una pieza en bruto de vidrio de partida y enfriar la pieza en bruto de vidrio hasta la temperatura ambiente,
 - 10 (c) someter la pieza en bruto de vidrio de partida a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura para proporcionar un producto de vidrio que contiene unos núcleos adecuados para la formación de cristales de metasilicato de litio, o
 - 15 (b') verter la masa fundida del vidrio de partida en un molde para formar una pieza en bruto de vidrio de partida y enfriar la pieza en bruto de vidrio hasta una primera temperatura de 450 a 550°C,
 - (c') mantener la pieza en bruto de vidrio de partida a la primera temperatura durante un período de 5 minutos a 50 minutos para proporcionar un producto de vidrio que contiene unos núcleos adecuados para la formación de cristales de metasilicato de litio,
 - 20 (d) someter el producto de vidrio de la etapa (c) o (c') a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura que es superior a la primera temperatura para obtener la pieza en bruto de silicato de litio con cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal, y
 - 25 (e) conformar la pieza en bruto de silicato de litio con metasilicato de litio como fase cristalina principal a una geometría deseada por mecanizado o por prensado en caliente para formar un producto de silicato de litio conformado.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el vidrio de partida de la etapa (a) comprende además ZnO , Na_2O , $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, ZrO_2 y óxidos metálicos colorantes y fluorescentes, siendo $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ uno o más miembros seleccionados de entre el grupo que consiste en CaO , BaO , SrO y MgO .
- 35 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa (c) el primer tratamiento térmico comprende calentar la pieza en bruto de vidrio de partida hasta una temperatura de 450 a 550°C durante un período de 5 minutos a 1 hora.
- 40 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el segundo tratamiento térmico de la etapa (d) comprende calentar el producto de vidrio que contiene unos núcleos adecuados para la formación de cristales de metasilicato de litio hasta una segunda temperatura de 600 a 700°C durante un período de 10 a 30 minutos.
- 45 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la pieza en bruto de silicato de litio presenta una resistencia biaxial de por lo menos 90 MPa y una tenacidad a la fractura de por lo menos $0,8 \text{ MPam}^{0,5}$.
- 50 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el producto de silicato de litio conformado es una restauración dental, y preferentemente una restauración intracoronaria, una restauración extracoronaria, un puente, un pilar, un revestimiento, una carilla, una faceta, una corona, una corona parcial, una estructura o una cofia.
- 55 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el mecanizado se realiza por rectificado o fresado, preferentemente controlado por ordenador.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además someter el producto de silicato de litio conformado a un tercer tratamiento térmico a una tercera temperatura de 700 a 950°C durante un período de 5 a 30 minutos.
- 60 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el producto de silicato de litio sometido al tercer tratamiento térmico comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal, y en el que el tercer tratamiento térmico convierte los cristales de metasilicato de litio en cristales de disilicato de litio como fase cristalina principal.
- 65 10. Procedimiento según la reivindicación 6, que comprende la conformación de la pieza en bruto de silicato de litio a la geometría deseada por prensado en caliente, para producir la restauración dental, en el que el prensado en caliente comprende preferentemente someter la pieza en bruto de silicato de litio a un tratamiento térmico a una temperatura de 500 a 1.200°C, para convertir la pieza en bruto de silicato de litio en un estado viscoso, y prensar la pieza en bruto viscosa de silicato de litio a una presión de 1 a 4 MPa en un molde o matriz para obtener la

restauración dental con una geometría deseada.

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la pieza en bruto de silicato de litio sometida al tratamiento térmico y prensado comprende unos cristales de metasilicato de litio que se convierten en cristales de disilicato de litio durante el tratamiento térmico y el prensado.

10 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se recubre una restauración dental con la pieza en bruto de silicato de litio, en el que la restauración dental es preferentemente una estructura dental que se recubre por prensado en caliente de la pieza en bruto de silicato de litio sobre la estructura dental y en el que más preferentemente la estructura dental es una corona, una corona parcial, un puente, una cofia, una carilla, un revestimiento o un pilar.

15 13. Utilización de una pieza en bruto de silicato de litio con cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal preparada según las etapas (a) a (d) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para la fabricación de una restauración dental.

14. Pieza en bruto de silicato de litio con cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal preparada según las etapas (a) a (d) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la pieza en bruto presenta un soporte para su fijación a una máquina.

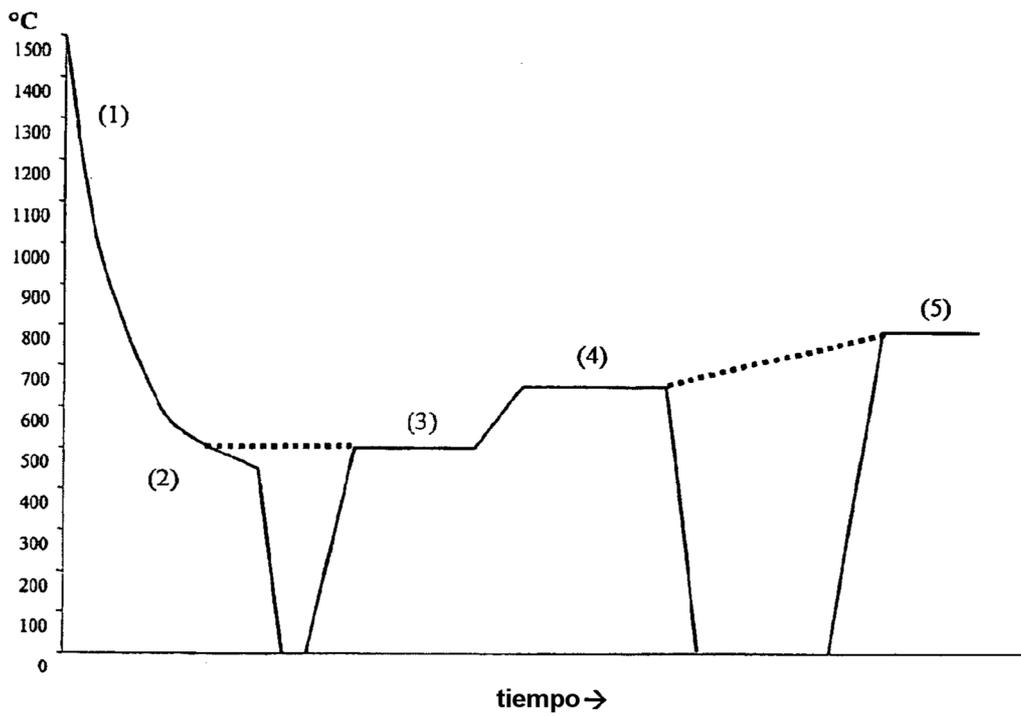


Figura 1

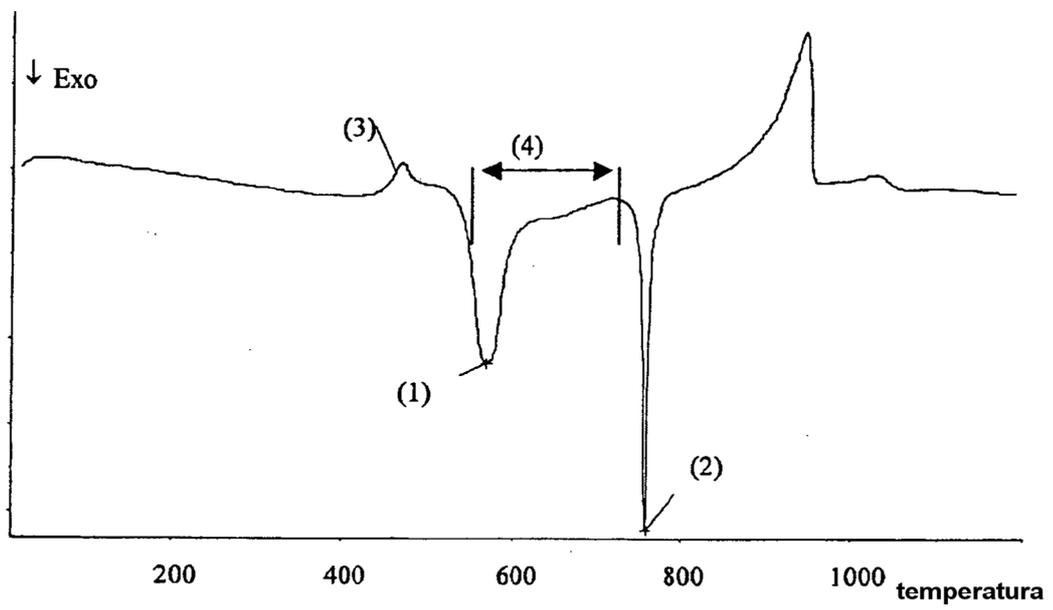


Figura 2

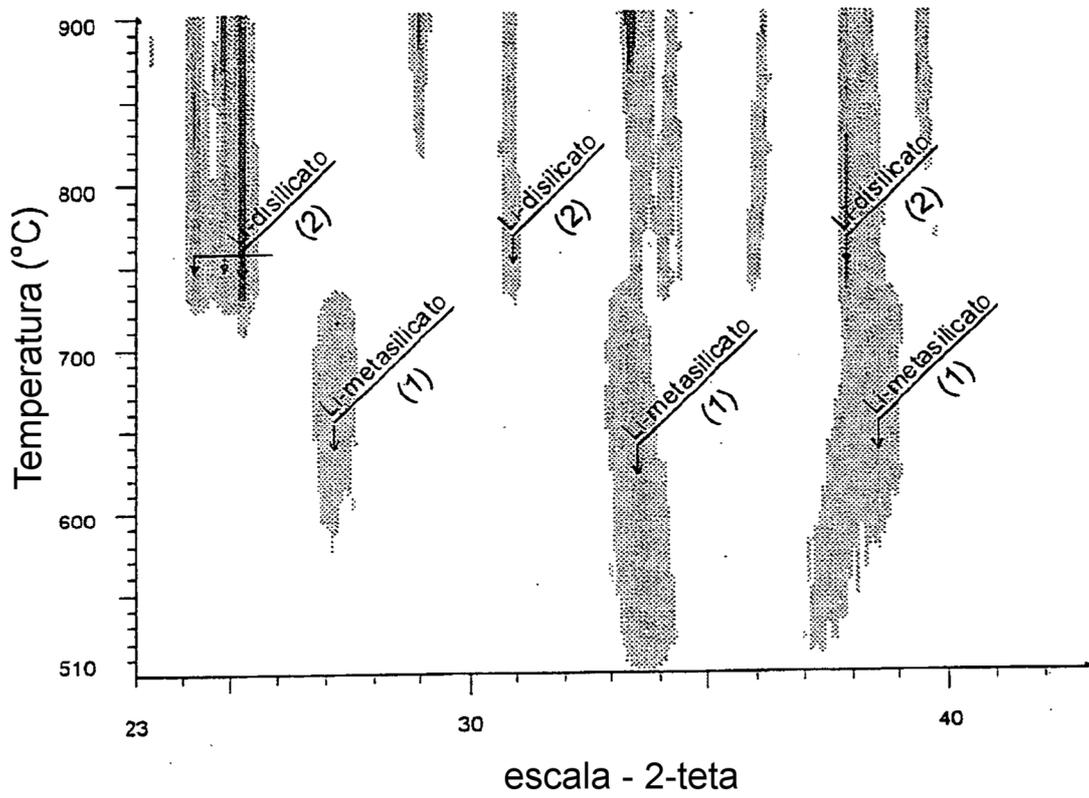


Figura 3

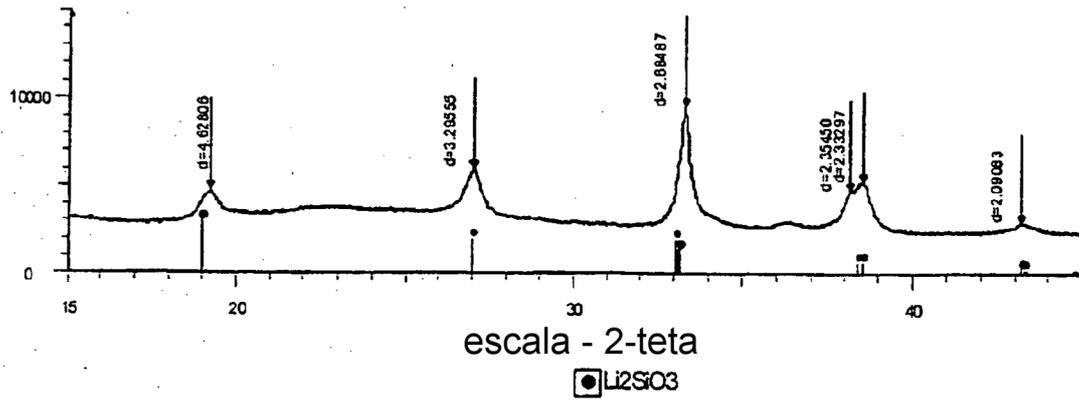


Figura 4

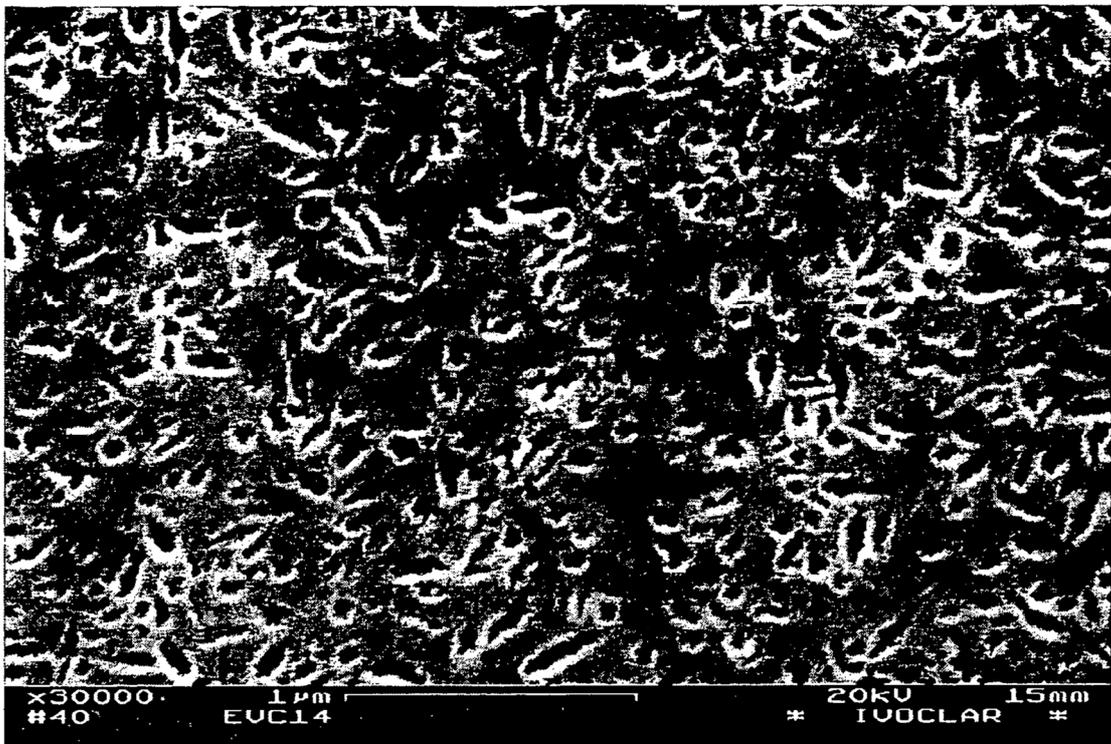


Figura 5

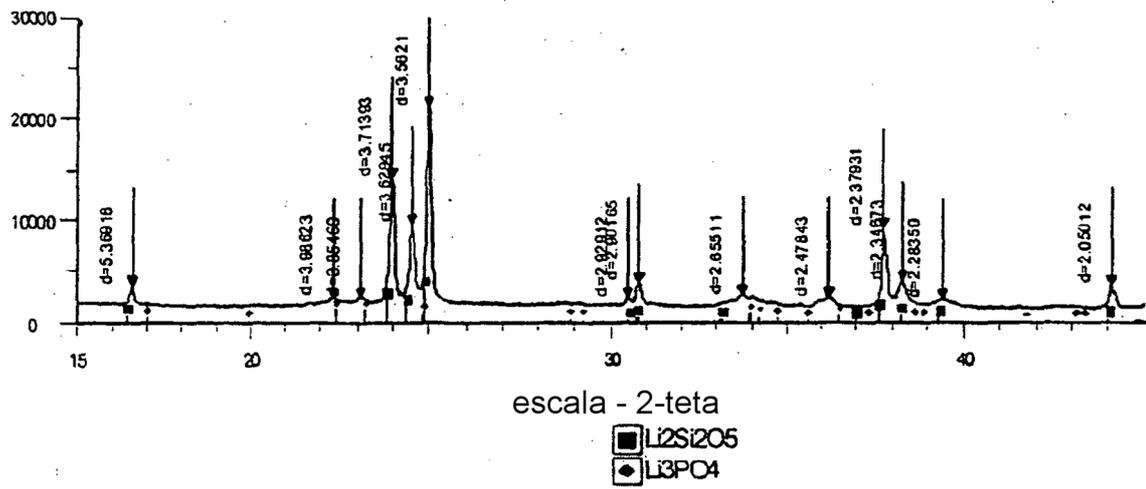


Figura 6

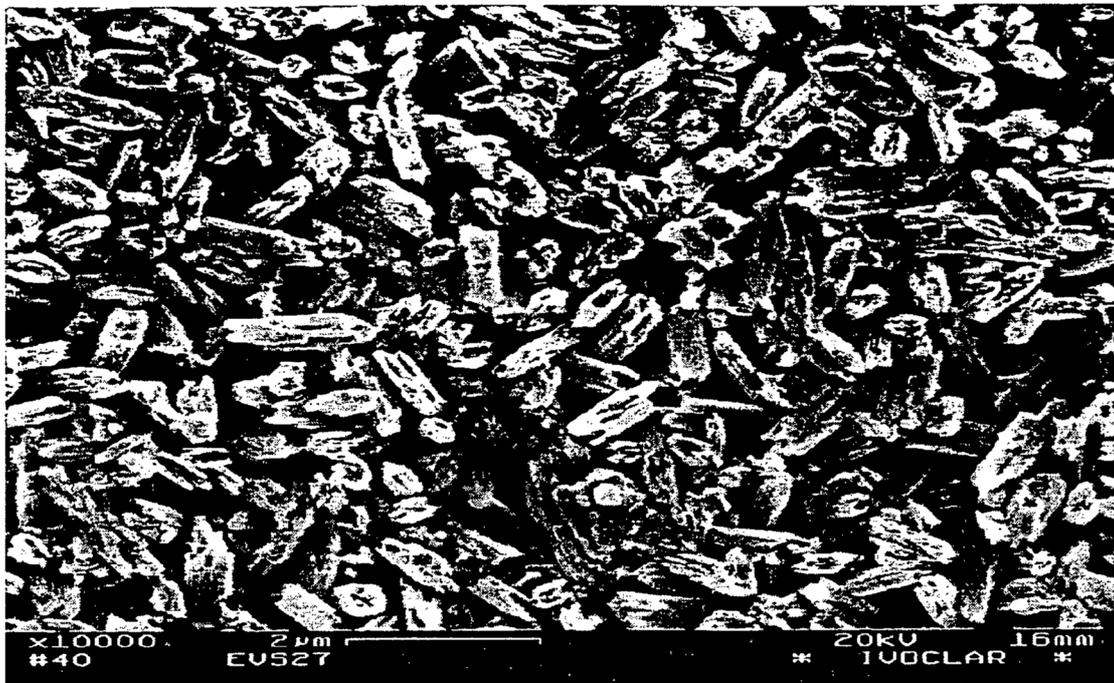


Figura 7