(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 566 555**

(51) Int. Cl.:

A61K 6/02	(2006.01)
C03C 3/076	(2006.01)
C03C 3/083	(2006.01)
C03C 3/097	(2006.01)
C03C 4/00	(2006.01)
C03C 10/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012** **E 12770152 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2765976**

(54) Título: **Vitrocerámica y vidrio de silicato de litio con óxido metálico tetravalente**

(30) Prioridad:

14.10.2011 EP 11185338

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2016

(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 2 566 555 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 tetravalente.

La invención se refiere a vitrocerámica y vidrio de silicato de litio que contienen óxido metálico tetravalente seleccionado de entre ZrO_2, TiO_2, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos y son en particular adecuados para su utilización en la medicina dental, preferentemente para la fabricación de restauraciones dentales.

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, Na_2O o K_2O y formadores de gérmenes cristalinos, tales como P_2O_5, así como componentes adicionales, tales como La_2O_3.

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 ºC. No se divulga con qué objetivo se emplean las vitrocerámicas.

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 ºC.

Por el documento EP 916 625 se conocen vitrocerámicas de disilicato de litio, que contienen además La_2O_3, así como K_2O. Para la formación de disilicato de litio se lleva a cabo un tratamiento térmico a 870 ºC.

El documento EP 1 505 041 describe vitrocerámicas de silicato de litio con un contenido de K_2O, 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 ºC en vitrocerámicas de disilicato de litio muy sólidas.

El documento EP 1 688 398 describe vitrocerámicas de silicato de litio que contienen K_2O 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 ºC.

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 con un bajo contenido en Li_2O, que contienen generalmente o bien Na_2O o bien K_2O.

La patente US nº 6.455.451 se refiere a vitrocerámicas de disilicato de litio, que además de Li_2O, también contienen K_2O. La producción de la fase cristalina de disilicato de litio deseada precisa, sin embargo, altas temperaturas de 800 a 1000 ºC.

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 ºC.

El documento WO 2009/126317 describe vitrocerámicas de metasilicato de litio que presentan K_2O y cantidades bajas de SiO_2. Las vitrocerámicas se procesan sobre todo mediante procesamiento mecánico para dar productos dentales.

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. La cristalización de disilicato de litio se realiza a temperaturas elevadas de 800 a 1040 ºC.

Las vitrocerámicas de disilicato de litio conocidas tienen en común que, para las mismas, es necesario un tratamiento térmico a más de 800 ºC 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, tales como en particular K_2O o Na_2O, así como La_2O_3, que están disponibles como componentes esenciales, para la producción de vitrocerámicas con propiedades deseadas y en particular, la formación de la fase cristalina principal de disilicato de litio deseada.

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, tales como K_2O o Na_2O, así como La_2O_3, y ser

adecuadas debido sobre todo a sus propiedades ópticas y mecánicas en particular para la fabricación de restauraciones dentales.

Este objetivo se alcanza mediante la vitrocerámica de silicato de litio según una de las reivindicaciones 1 a 12 o 15. También son objeto de la invención el vidrio de partida según una de las reivindicación 13 o 15, el vidrio de silicato de litio con gérmenes cristalinos según las reivindicaciones 14 o 15, el procedimiento para la fabricación de la vitrocerámica y del vidrio de silicato de litio con gérmenes cristalinos según las reivindicaciones 16 o 17, así como su utilización según las reivindicaciones 18 o 19.

La vitrocerámica de silicato de litio según la invención se caracteriza porque contiene óxido metálico tetravalente seleccionado de entre Zr_2O, Ti_2O, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos, contiene por lo menos 12,1% peso de Li_2O, menos del 0,1% en peso de La_2O_3, menos del 0,1% en peso de K_2O, menos del 2,0% en peso de Na_2O, entre 67,0 y 79,0% en peso de SiO_2 y entre 0 y 6,0% en peso de Al_2O_3.

Se prefiere que la vitrocerámica contenga óxido metálico tetravalente o mezclas del mismo en una cantidad del 0,1 al 15, en particular del 2,0 al 11,0, de forma particularmente preferida del 2,0 al 11,0 y de forma muy particularmente preferida de 2,0 al 8,0% en peso.

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 óxidos de metales alcalinos, en particular K_2O, Na_2O y La_2O_3, y esto incluso a temperaturas de cristalización muy reducidas y por lo tanto ventajosas, en particular entre 640 y 740ºC. Asimismo, la vitrocerámica posee una combinación de propiedades ópticas y mecánicas, así como propiedades de tratamiento, que son muy ventajosas para su utilización como material dental.

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

Además, se prefiere una vitrocerámica, que contenga menos del 1,0, en particular menos del 0,5 y preferentemente menos del 0,1% en peso de Na_2O y de forma muy particularmente preferida, está sustancialmente exenta de Na_2O.

Asimismo, se prefiere una vitrocerámica, que esté sustancialmente exenta de La_2O_3.

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.

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.

La vitrocerámica según la invención contiene del 67,0 al 79,0% en peso de SiO_2.

También se prefiere que la vitrocerámica contenga del 12,5 al 20,0, y en particular del 15,0 al 17,0% en peso de Li_2O.

También se prefiere que la relación molar entre SiO_2 y Li_2O se encuentre entre 1,7 y 3,1, en particular, entre 1,75 y 3,0. Es muy sorprendente, que dentro de este amplio intervalo pueda realizarse la producción de disilicato de litio. Ya en las relaciones de menos del 2,0, se forman materiales convencionales, generalmente metasilicato de litio, en lugar de disilicato de litio.

En una forma de realización adicional preferida, la relación molar entre SiO_2 y Li_2O es de por lo menos 2,2, en particular de 2,3 a 2,5 y preferentemente de 2,4 aproximadamente, puesto que de este modo es posible obtener una vitrocerámica con una resistencia particularmente elevada.

La vitrocerámica según la invención también puede contener un formador de gérmenes cristalinos. De forma particularmente preferida se utiliza para ello P_2O_5. Preferentemente, la vitrocerámica contiene del 0 al 10,0, en particular del 0,5 al 9,0 y preferentemente del 2,5 al 7,5% en peso de P_2O_5. Es posible también utilizar los metales en cantidades comprendidas en particular, entre 0,005 y 0,5% en peso, tal como en particular Ag, Au, Pt y Pd, como formador de gérmenes.

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

Componente	% en peso
SiO_2	67,0 al 79,0
Li_2O	12,5 al 20,0
Óxido metálico tetravalente o mezclas	2,0 al 15,0
P_2O_5	0 al 7,0, en particular del 0,5 al 17,0
Al_2O_3	0 a 6,0, en particular de 0,5 a 3,5

La vitrocerámica según la invención puede contener además aún componentes adicionales que están seleccionados en particular de entre óxidos de elementos divalentes, de elementos trivalentes, otros óxidos de elementos pentavalentes, óxidos de elementos hexavalentes, aceleradores de la fusión, colorantes y agentes de fluorescencia.

Óxidos de elementos divalentes adecuados son en particular MgO, CaO, SrO, BaO, y ZnO y preferentemente, CaO.

Óxidos adecuados de elementos trivalentes son en particular Al_2O_3, Y_2O_3 y Bi_2O_3 y mezclas de los mismos y preferentemente, Al_2O_3 ya mencionado anteriormente como componente.

La expresión "otros óxidos de elementos pentavalentes“ designa óxidos de elementos pentavalentes con excepción de P_2O_5. Ejemplos de otros óxidos de elementos pentavalentes adecuados son Ta_2O_5 y Nb_2O_5.

Ejemplos de óxidos de elementos hexavalentes adecuados son WO_3 y MoO_3.

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 pentavalentes y/o por lo menos un óxido de elementos hexavalentes.

Ejemplos de aceleradores de la fusión son fluoruros.

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 pueden estar contenidos en una cantidad del 0,005 al 0,5% en peso en la vitrocerámica.

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.

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.

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.

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.

Se ha demostrado, sorprendentemente, que la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención presenta propiedades mecánicas y ópticas, así como propiedades de tratamiento 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.

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 1,8 $MPa \cdot m^{0'5}$ y en particular de más de aproximadamente 2,0 $MPa \cdot m^{0'5}$. Este valor se determinó con el procedimiento de Vicker y se calculó por medio de la ecuación de Niihara.

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 tetravalente seleccionado de entre ZrO_2, TiO_2, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos, por lo menos 12,1% en peso de Li_2O, menos del 0,1% en peso de La_2O_3, menos del 1,0% en peso de K_2O, menos del 2,0% en peso de Na_2O, y entre 67,0 y 79,0% en peso de SiO_2 y entre 0 y 6,0% en peso de Al_2O_3.

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.

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.

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.

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 ºC, en particular de 450 a 750 y preferentemente de 480 a 740 ºC.

El vidrio de partida según la invención se caracteriza, por lo tanto, por que contiene 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.

Por lo tanto, este vidrio se caracteriza por que contiene un óxido metálico tetravalente seleccionado de entre ZrO_2, TiO_2, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos, y por lo menos 12,1% en peso de Li_2O, menos del 0,1% en peso de $La2O_3$, menos del 1,0% en peso de K_2O, menos del 2,0% en peso de Na_2O, y entre 67,0 y 79,0% en peso de SiO_2 y entre 0 y 6,0% en peso de Al_2O_3. 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.

En el procedimiento según la invención se realiza la fabricación del vidrio con gérmenes cristalinos por medio de un tratamiento térmico del vidrio de partida a una temperatura comprendida entre 480 y 520 ºC. Preferentemente, a partir del vidrio con gérmenes cristalinos se produce la vitrocerámica de disilicato de litio según la invención mediante otro tratamiento térmico a entre 640 a 740 ºC.

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 Na_2O, así como La_2O3.

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 ºC 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.

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.

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.

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 ºC. Esto significa que se lleve a cabo en primer lugar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 480 y 520 ºC 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 vidrio. Este primer tratamiento térmico se lleva a cabo 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 ºC, 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 entre 640 y 740 ºC.

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

(a) se somete el vidrio de partida a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 480 y 520 ºC 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 640 y 740 ºC, 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 ºC. 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 640 a 740 ºC 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.

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.

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 ºC, 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.

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.

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.

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 alumosilicatos. Los vidrios y las vitrocerámicas preferentes son del tipo SiO_2-Al_2O_3-K_2O (con cristales de leucita cúbicos o tretragonales), del tipo SiO_2-B_2O_3-Na_2O, del tipo silicato alcalino, del tipo silicato alcalino-de cinc, del tipo silicofosfato, del tipo SiO_2-ZrO_2 y/o del tipo alumosilicato de litio (con cristales de espodúmeno). Por medio del mezclado de los vidrios o las vitrocerámicas de estos tipos con los vidrios y/o las vitrocerámica según la invención puede ajustarse, por ejemplo, el coeficiente de dilatación térmica en un intervalo amplio comprendido entre 6 y 20 · 10^{-6} K^{-1} del modo deseado.

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

Ejemplos

Ejemplo 1 a 13 – Composición y fases cristalinas

Se fabricaron en total 13 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.

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 ºC, 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 ºC durante un periodo de 1 a 3 h.

En los ejemplos 1 a 6 y 8 a 13 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.

En el ejemplo 7, el vidrio fundido obtenido se enfrió a 1400 ºC 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 µm. 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.

Los monolitos de vidrio (ejemplos 1-6 y 8-13), 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

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
LS	metasilicato de litio

Es evidente que un primer tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 480 y 520 ºC condujo a la formación de vidrios de silicato de litio con gérmenes cristalinos y estos vidrios cristalizaron mediante otro tratamiento térmico ya a de 640 a 740 ºC, dando vitrocerámicas con disilicato de litio o metasilicato de litio como fase cristalina principal, tal como se determinó mediante análisis de difracción de rayos X.

Las vitrocerámicas de silicato de litio producidas 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.

Ejemplo 14 – Tratamiento de piezas prensadas de polvo

Las cerámicas de vidrio según los ejemplos 1 y 10 se trituraron para obtener polvo con un tamaño de grano <90 µm.

En una primera variante, se prensaron los polvos obtenidos con o sin medios auxiliares de prensado para obtener piezas prensadas de polvo y se sinterizaron parcial o densamente a temperaturas comprendidas entre 800 y 1100 ºC y posteriormente, se siguieron tratando de manera mecánica o mediante prensado en caliente para obtener restauraciones dentales.

En una segunda variante, se prensaron los polvos obtenidos con o sin medios auxiliares de prensado para obtener piezas prensadas de polvo y, se siguieron tratando de manera mecánica o mediante prensado en caliente para obtener restauraciones dentales. En particular, las restauraciones dentales obtenidas mediante procesamiento mecánico se sinterizaron densamente posteriormente a temperaturas comprendidas entre 900 y 1100 ºC.

Con ambas variantes, se pudieron fabricar en particular coronas, fundas, coronas parciales y restauraciones intracoronarias, así como recubrimientos de cerámicas dentales y cerámicas de vidrio dental.

Ejemplo 15 – Prensado en caliente de vidrio con gérmenes cristalinos

Se fabricó un vidrio con la composición según los ejemplos 7 mezclando las materias primas correspondientes en forma de óxidos y carbonatos 30 minutos en un mezclador Turbola y a continuación se fundieron a 1450 ºC durante 120 min en un crisol de platino. El material fundido se vertió en agua para obtener un granulado finamente divido de vidrio. Este granulado de vidrio se fundió de nuevo a 1530 ºC durante 150 min, para obtener un vidrio fundido con una homogeneidad particularmente elevada. La temperatura se redujo durante 30 min a 1500 ºC 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 a 500 ºC formaron gérmenes cristalinos y se destensaron.

Los cilindros de vidrio que formaron gérmenes cristalinos se procesaron mediante prensado en caliente a una temperatura de prensado de 970 ºC y una duración de presión de 6 min 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 1

Ejemplo	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Composición	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
SiO_2	73,8	69,4	76,4	73,7	73,8	78,4	78,1
Li_2O	15,3	19,7	12,7	15,3	15,3	16,3	16,3
P_2O_5	3,4	3,4	3,4	7,0	0,5	3,3	-
Al_2O_3	-	-	-	-	-	-	-
ZrO_2	3,5	3,5	3,5	2,0	5,2	-	-
TiO_2	4,0	4,0	4,0	2,0	5,2	-	5,6
CeO_2	-	-	-	-	-	2,0	-
GeO_2	-	-	-	-	-	-	-
SnO_2	-	-	-	-	-	-	-
RbO_2							
Cs_2O	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-
Ag_2O	-	-	-	-	-	-	-
Pd	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-
Relación molar SiO_2/Li_2O	2,39	1,75	3,00	2,39	2,39	2,39	2,39
Propiedades ópticas (después de vertido)	Vidrio opaco	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente
T_g/℃	489	482	495	479	503	483	483
T_N/℃	510	500	510	500	520	500	500
t_N / min.	10	10	10	10	10	10	10
T_C/℃	680	700	700	740	680	650	680
t_C / min.	20	20	20	20	20	20	40
Fase cristalina principal $_{RT\text{-}XRD}$	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio
Otras fases cristalinas	Li_3SiO_3, Cristobalita	Li_3SiO_3, Li_3PO_4	Li_3PO_4	LS	-	-	-

Ejemplo	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**
Composición	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
SiO_2	75,75	75,75	72,8	78,4	70,2	73,9
Li_2O	15,8	15,8	15,1	16,3	14,5	15,3
P_2O_5	-	-	3,6	3,3	3,2	3,3
Al_2O_3	3,0	3,0	-	-	2,9	-
ZrO_2	5,4	5,4	2,5	-	5,0	-
TiO_2	-	-	-	-	-	3,0
CeO_2	-	-	-	-	-	
GeO_2	-	-	-	-	-	
SnO_2	-	-	-	2,0	-	
RbO_2	-	-	2,0	-	4,3	
Cs_2O	-	-	-	-	-	4,5
CaO	-	-	3,8	-	-	-
Ag_2O	-	-	0,2	-	-	-
Pd	0,05	-	-	-	-	-
Au	-	0,05	-	-	-	-
Relación molar SiO_2/Li_2O	2,39	2,39	2,40	2,40	2,40	2,40
Propiedades ópticas (después de vertido)	transparente	vidrio opaco	transparente	vidrio opaco	transparente	transparente
T_g/℃	489	486	462	472	485	479
T_N/℃	510	510	490	490	500	500
t_N / min.	10	10	10	10	10	10
T_C/℃	620	620	700	640	700	700
t_C / min.	30	30	20	20	20	20
Fase cristalina principal $_{RT\text{-}XRD}$	Metasilicato de litio	Metasilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio	Disilicato de litio
Otras fases cristalinas	-	-	Li_3PO_4,	Li_3PO_4,	Li_3PO_4,	Li_3PO_4,

REIVINDICACIONES

1. Vitrocerámica de silicato de litio, que contiene un óxido metálico tetravalente seleccionado de entre ZrO_2, TiO_2, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos, entre 67,0 y 79,0% en peso de SiO_2, por lo menos el 12,1% en peso de Li_2O, entre el 0 y el 6,0% en peso de Al_2O_3, menos del 0,1% en peso de La_2O_3, menos del 1,0% en peso de K_2O y menos del 2,0% en peso de Na_2O.

2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, en la que se excluye la vitrocerámica de silicato de litio, que contiene por lo menos el 6,1% en peso de ZrO_2, y/o se excluye la vitrocerámica, 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.

3. Vitrocerámica según la reivindicación 1 o 2, que contiene menos del 0,5, en particular menos del 0,1% en peso de K_2O, y preferentemente, está sustancialmente exenta de K_2O.

4. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene menos del 0,1, en particular menos del 0,5, preferentemente menos del 0,1% en peso de Na_2O y está sustancialmente exenta de Na_2O.

5. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 4, que está sustancialmente exenta de La_2O_3.

6. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene el óxido metálico tetravalente o mezclas del mismo en una cantidad comprendida entre 0,1 y 15, en particular entre 2,0 y 15,0, y preferentemente entre 2,0 y 8,0% en peso.

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 15% en volumen de cristales de metasilicato de litio.

8. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6, 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.

9. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene entre el 12,5 y el 20,0, en particular entre el 15,0 y el 17,0% en peso de Li_2O, y/o SiO_2 y Li_2O en una relación molar de 1,7 a 3,1, y en particular de 1,75 a 3,0, o en una relación molar de por lo menos 2,2, en particular de 2,3 a 2,5 y preferentemente de 2,4 aproximadamente.

10. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene entre el 0 y el 10,0, en particular entre el 0,5 y el 9,0, preferentemente entre el 2,5 y el 7,5% en peso de P_2O_5.

11. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene por lo menos uno y preferentemente todos los componentes siguientes:

Componente	% en peso
SiO_2	de 67,0 a 79,0
Li_2O	de 12,5 a 20,0
Óxido metálico tetravalente o mezclas	de 2,0 a 15,0
P_2O_5	de 0 a 7,0, preferentemente, de 0,5 a 7,0.
Al_2O_5	de 0 a 6,0, en particular de 0,5 a 3,5.

12. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 11, 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 1,9 $MPa \cdot m^{0,5}$ y en particular, de por lo menos aproximadamente 2,3 $MPa \cdot m^{0,5}$.

13. Vidrio de partida, que contiene los componentes de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6 o 9 a 11.

14. 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 11.

15. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 12 o vidrio según la reivindicación 13 o 14, 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.

16. Procedimiento para la fabricación de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 12 o 15 o del vidrio según la reivindicación 14 o 15, en el que el vidrio de partida según la reivindicación 13 o 15, el vidrio con gérmenes

cristalinos según la reivindicación 14 o 15 o la vitrocerámica con metasilicato de litio como fase cristalina principal según una de las reivindicaciones 7, 9 a 11 o 15 se somete por lo menos a un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950ºC, en particular entre 450 y 750, preferentemente, entre 480 y 740ºC.

17. Procedimiento para la fabricación de una vitrocerámica de silicato de litio, que contiene un óxido metálico tetravalente seleccionado de entre ZrO_2, TiO_2, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos, por lo menos el 12,1% en peso de Li_2O, menos del 0,1% en peso de La_2O_3, menos del 1,0% en peso de K_2O y menos del 2,0% en peso de Na_2O, en el que

(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 520 ºC durante un periodo comprendido entre 10 y 120 min, 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 640 y 740 ºC, para formar una vitrocerámica con disilicato de litio como fase cristalina principal.

18. Utilización de una vitrocerámica de silicato de litio, de un vidrio de partida o de un vidrio gérmenes cristalinos, que son aptos para la formación de cristales de disilicato de litio y/o metasilicato de litio, en la que la vitrocerámica o el vidrio contiene un óxido metálico tetravalente seleccionado de entre ZrO_2, TiO_2, CeO_2, GeO_2, SnO_2 y mezclas de los mismos, entre 67,0 y 79,0% en peso de SiO_2, por lo menos el 12,1% en peso de Li_2O, menos del 0,1% en peso de La_2O_3, menos del 1,0% en peso de K_2O y menos del 2,0% en peso de Na_2O, como material dental y en particular, para el recubrimiento de restauraciones dentales y preferentemente, para la fabricación de restauraciones dentales.

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, coronas parciales, coronas, fundas o pilares.