

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 610**

51 Int. Cl.:

C03C 10/00 (2006.01)
A61C 13/00 (2006.01)
C03B 32/02 (2006.01)
C04B 41/00 (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: **23.12.2010** **E 10796296 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016** **EP 2516342**

54 Título: **Cerámica vítrea de disilicato de litio, procedimiento para producirla y su uso**

30 Prioridad:

23.12.2009 DE 102009060274

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2016

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (33.3%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE;
VITA ZAHNFABRIK H. RAUTER GMBH & CO. KG
(33.3%) y
DEGUDENT GMBH (33.3%)**

72 Inventor/es:

**DURSCHANG, BERNHARD;
PROBST, JÖRN;
THIEL, NORBERT;
BIBUS, JOACHIM;
VOLLMANN, MARKUS y
SCHUSSER, UDO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 577 610 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cerámica vítrea de disilicato de litio, procedimiento para producirla y su uso

La invención se refiere a cerámicas vítreas basadas en el sistema de disilicato de litio, que se pueden trabajar mecánicamente con facilidad en un paso intermedio de la cristalización y, tras la completa cristalización, constituyen una cerámica vítrea muy resistente, muy translúcida y químicamente estable. Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento para producir estas cerámicas vítreas. Las cerámicas vítreas según la invención se utilizan como material dental.

Las cerámicas vítreas de disilicato de litio son bien conocidas en la bibliografía y varias patentes se basan en este sistema de cerámica vítrea. Así, por ejemplo, en el documento EP-B-536 479 se describen objetos de cerámica vítrea de disilicato de litio autoesmaltados para fabricar servicio de mesa y, en el documento

EP-B-536 572, cerámicas vítreas de disilicato de litio que, por dispersión de un vidrio coloreado finamente dividido en su superficie, se pueden utilizar como elementos de revestimiento para la construcción.

Un foco importante de las cerámicas vítreas de disilicato de litio patentadas se sitúa en las aplicaciones dentales. Esto se debe a que la cristalización de los cristales de disilicato de litio se realiza a través de una fase de menor resistencia (metasilicato de litio) y, por consiguiente, se pueden aplicar al sistema material procedimientos, entre otros, realizables en el consultorio (en inglés, "chair-side") (véase S.D. Stookey: "Chemical Machining of Photosensitive Glass", Ind. Eng. Chem., 45, págs. 115-118 (1993) y S.D. Stookey: "Photosensitively Opacifiable Glass", documento US-A-2,684,911 (1954)). Las investigaciones realizadas por 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, n.º 9-10, págs. 385-391 (1975) y M.-P. Borom, A.M. Turkalo, R.H. Doremus: "Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken" (documento DE-A-24 51 121 (1974) muestran que cerámicas vítreas que contienen metasilicato de litio como fase principal presentan una resistencia disminuida en comparación con cerámicas vítreas que contienen disilicato de litio como fase cristalina única.

Este principio se ha aprovechado para, en un proceso de cristalización en dos pasos, preparar primeramente una cerámica vítrea, que se puede trabajar mecánicamente con facilidad, por ejemplo mediante procedimientos de diseño y fabricación asistidos por ordenador (CAD/CAM, por sus siglas en inglés), y procesarla posteriormente, en un segundo paso de cristalización, para producir cerámica vítrea dental. Este procedimiento es adecuado para utilizarse en restauraciones dentales por el método denominado "en el consultorio" (en inglés, "chair-side"). En este procedimiento, después del primer paso de cristalización, a partir de un bloque de cerámica vítrea se prepara por fresado una corona o una incrustación extracoronal (en inglés, "onlay") o una incrustación intracoronal ("inlay"), adaptadas individualmente mediante CAD/CAM en el consultorio del dentista, se somete ésta al segundo paso de cristalización en un horno especial, y se utiliza directamente en la primera y única cita del paciente con el dentista (documento DE 10 2005 028 637).

Además, en los documentos WO-A-95/32678 y US-A-5,507,981 se han descrito cerámicas vítreas de disilicato de litio que se pueden elaborar por medio de prensado en caliente, mediante el uso de un crisol compresible especial, para obtener productos dentales moldeados. Además, por el documento DE-C-14 21 886 se conocen cerámicas vítreas a base de SiO_2 y Li_2O que contienen grandes cantidades de óxido de arsénico fisiológicamente muy cuestionable. También en el documento US-A-4,515,634 y en el documento

FR-A-2 655 264 se describen cerámicas vítreas de disilicato de litio adecuadas para la producción de coronas y puentes dentales.

A partir de A.P. Novaes de Oliveira *et al.*: "Sintering and crystallization of a glass power in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system", Journal of the American Ceramic Society; Blackwell Publishing, Malden, MA, EE.UU., vol. 81, n.º 3,

1 de marzo de 1998 (1998-03-01), págs. 777-780, XP000738310, ISSN: 0002-7820 y de Montedo *et al.*: "Low thermal expansion sintered LZSA glass ceramics", American Ceramic Society Bulletin, American Ceramic Society, Columbus, EE.UU., vol. 87, n.º 7, 1 de enero de 2008 (2008-01-01), págs. 34-40, XP001537398, ISSN: 0002-7812 se conocen cerámicas vítreas de disilicato de litio a base de circonio.

A partir del documento US 2007/0042889 se conoce una cerámica vítrea de silicato de litio que se puede trabajar mecánicamente con facilidad y moldearse después para proporcionar productos dentales de elevada resistencia.

Todas las cerámicas vítreas de disilicato de litio conocidas presentan insuficiencias en su elaboración para proporcionar productos moldeados y/o en sus propiedades mecánicas u ópticas y/o en la estabilidad química. En particular, cuando se utilizan en el campo dental, se deben satisfacer asimismo elevados requisitos para todas las propiedades mencionadas.

Sobre esta base, el objeto de la presente invención era proporcionar una cerámica vítrea que presentase propiedades mecánicas y ópticas mejoradas y también una estabilidad química mejorada, en comparación con las cerámicas (vítreas) conocidas en el estado de la técnica.

Este objeto se consigue mediante la cerámica vítrea de disilicato de litio con las características de la reivindicación 1, y también mediante el procedimiento para producir esta cerámica vítrea con las características de la reivindicación 6. En la reivindicación 9 se indican usos según la invención. Se pone asimismo a disposición un producto dental moldeado, con las características de la reivindicación 10. Las otras reivindicaciones dependientes revelan desarrollos ventajosos.

En el marco de la presente invención, se han desarrollado composiciones de vidrio que se pueden obtener en un proceso de producción en dos pasos, se trabajan adecuadamente, en particular mediante CAD/CAM, después del primer paso de cristalización y, después de un segundo paso de cristalización muy corto, son a la vez muy transparentes y muy resistentes, y presentan también mejores estabilidades químicas que las cerámicas vítreas de disilicato de litio conocidas.

Sorprendentemente, se ha revelado que la adición de ZrO_2 a determinadas composiciones de vidrio conduce a cerámicas vítreas que se pueden trabajar muy adecuadamente en una etapa intermedia de cristalización y, en el estado final, presentan excelentes valores de resistencia, una extraordinaria translucidez y estabilidades químicas claramente incrementadas.

Se ha puesto de manifiesto que se puede incorporar en el vidrio hasta 20% en peso de un estabilizante seleccionado del grupo consistente en ZrO_2 o mezclas de ZrO_2 y HfO_2 , sin afectar de manera significativa a la estructura. Contrariamente a todas las expectativas, el estabilizante no cristaliza en este caso como una fase cristalina propia, sino que permanece en la fase vítrea restante. Gracias a la elevada proporción en la fase amorfa, las estabilidades mecánicas y químicas en esta fase resultan enormemente mejoradas, lo que también conduce a propiedades mejoradas en el producto final.

En particular, la estabilidad química se puede mejorar a través de la composición de la fase vítrea restante, ya que la fase vítrea presenta una solubilidad significativamente mayor que el disilicato de litio y por lo tanto representa el punto débil con respecto al ataque químico. La extremadamente elevada solubilidad del estabilizante (ZrO_2) en la fase vítrea es particularmente notable, ya que, por ejemplo, el óxido de circonio actúa en muchas cerámicas vítreas de silicato como agente de nucleación, es decir, se separa por cristalización como primera fase durante un tratamiento por temperatura, y sobre estos cristales de ZrO_2 se facilita la fase cristalina realmente buscada y precipita en forma de cristales finos.

Gracias a las elevadas proporciones de estabilizante, que permanecen esencialmente en la fase amorfa, la proporción cristalina se ve correspondientemente limitada. A consecuencia de ello, y debido al pequeño tamaño de cristalito de los cristales de disilicato de litio, se origina una buena translucidez de los materiales tras la segunda cristalización. No obstante, también se mejora aún más la translucidez por el hecho de que el estabilizante incrementa a su vez el índice de refracción de la fase vítrea y, en consecuencia, le hace concordar con el índice de refracción del disilicato de litio. En el caso de cerámicas vítreas en las que el índice de refracción de la fase de matriz amorfa corresponde al índice de refracción de la fase o fases cristalinas, se encuentran muy buenas propiedades de translucidez, con independencia relativa del tamaño de cristalito.

Por tanto, en las cerámicas vítreas según la invención se satisfacen las tres claves de la producción de una cerámica vítrea sumamente translúcida:

- limitada proporción de fase cristalina,
- cristales pequeños (< 500 nm),
- índices de refracción de la fase amorfa y la fase cristalina concordantes.

Por lo tanto, la elevada proporción de estabilizante produce en la cerámica vítrea:

- una estabilidad química mejorada,
- valores de resistencia más elevados y
- una translucidez mejorada en muchos aspectos

para proporcionar cerámicas vítreas correspondientes sin o con sólo una pequeña proporción de ZrO_2 o de HfO_2 .

Las cerámicas vítreas según la invención se pueden producir preferiblemente por medio de un procedimiento en el cual

- a) se prepara un vidrio inicial que contiene los componentes de la cerámica vítrea,
- b) se somete el vidrio inicial a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura con el fin de producir una cerámica vítrea que presenta metasilicato de litio como fase cristalina única o principal

y

c) se somete esta cerámica vítrea a un segundo tratamiento térmico en el cual, con SiO_2 de la fase vítrea, se convierte el metasilicato de litio en disilicato de litio, y después de esto está presente disilicato de litio como fase cristalina única o principal.

5 La cristalización para formar metasilicato de litio tiene lugar, preferiblemente, a temperaturas entre 620°C y 800°C , con tiempos de entre 1 y 200 minutos, preferiblemente entre 650°C y 750°C durante 10 a 60 minutos.

La cristalización para formar disilicato de litio tiene lugar, preferiblemente, a temperaturas entre 800°C y 1.040°C , con tiempos de 5 a 200 minutos, preferiblemente entre 800°C y 870°C durante 5 a 30 minutos.

Por medio de los siguientes Ejemplos se explicará con más detalle el objeto según la invención, sin querer limitarlo a las formas de realización específicas que se muestran en la presente memoria.

10 Ejemplos 1 a 6

En los Ejemplos 1 a 6 se indican composiciones de vidrios con alto contenido de óxido de circonio que, mediante un tratamiento por temperatura en dos pasos, son convertidos, en primer lugar, en cerámicas vítreas de metasilicato de litio que se pueden trabajar mecánicamente con facilidad y, después de esto, en cerámicas vítreas de disilicato de litio sumamente translúcidas, muy resistentes y químicamente estables.

15 En la Tabla 1 se representan las composiciones con sus componentes.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
SiO_2	66,9	65,8	65,5	63,7	63,5	63,5
Li_2O	13,9	13,7	13,6	13,2	14,4	12,9
ZrO_2	10,0	10,0	12,0	11,7	12,7	13,5
Al_2O_3	3,2	3,1	3,1	3,0	3,3	3,5
P_2O_5	3,0	3,0	3,0	2,9	3,1	3,4
K_2O	2,9	2,9	2,9	2,8	3,0	3,2
CeO_2	-	1,0	-	2,0	-	-
Er_2O_3	-	0,2	-	0,3	-	-
Tb_2O_3	-	0,3	-	0,3	-	-

20 Se fundieron los vidrios a 1.500°C y se vertieron en moldes metálicos para formar bloques. Se recocieron los bloques en un horno a 560°C para eliminar tensiones y se enfriaron lentamente. Para los diferentes procedimientos de caracterización, se dividieron los bloques de vidrio y se sometieron a un tratamiento de primera cristalización. Para ello se mantuvieron los vidrios durante 10 a 120 minutos a 600°C hasta 750°C .

A consecuencia de esto, se produjeron cerámicas vítreas con valores de resistencia de 150 MPa a 220 MPa. En este caso se observó como fase cristalina exclusivamente metasilicato de litio. En este estado, el mecanizado por medio de métodos CAD/CAM es posible con suma facilidad.

25 Con una segunda breve cristalización a 800°C hasta 950°C durante 3 a 15 minutos, tiene lugar una recristalización del metasilicato de litio con SiO_2 amorfo de la fase vítrea para formar disilicato de litio, y se origina un incremento de la resistencia hasta valores de 300 MPa a 450 MPa. Además de la fase de disilicato de litio, se puede originar en este caso una fase cristalina secundaria que contenga óxido de circonio. Además, aún pueden estar presentes pequeños restos de metasilicato de litio. La fase cristalina principal inequívoca es disilicato de litio.

30 En la Tabla 2 se muestran las condiciones de cristalización de vidrios individuales, así como las fases cristalinas resultantes y los valores de resistencia.

Tabla 2

Vidrio	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
1ª cristalización	650°C 20 min.	700°C 40 min.	650°C 30 min.	700°C 20 min.	700°C 40 min.	700°C 40 min.
2ª cristalización	850°C 10 min.	830°C 10 min.	870°C 20 min.	850°C 8 min.	820°C 10 min.	830°C 10 min.
Fases cristalinas - Fase principal (> 80%) - Fase secundaria (< 20%)	disilicato -	disilicato -	disilicato -	disilicato -	disilicato metasilicato	disilicato metasilicato
Translucidez	extraordinaria	muy buena	extraordinaria	muy buena	extraordinaria	extraordinaria
Resistencia a la rotura por flexión en 3 puntos	375 MPa	413 MPa	380 MPa	418 MPa	356 MPa	385 MPa

REIVINDICACIONES

1. Cerámica vítrea de disilicato de litio con la siguiente composición:
de 55 a 70% en peso de SiO_2 ,
de 10 a 15% en peso de Li_2O ,
5 de 10 a 20% en peso del estabilizante seleccionado del grupo consistente en ZrO_2 o mezclas de ZrO_2 y HfO_2 ,
de 0,1 a 5% en peso de K_2O ,
de 0,1 a 5% en peso de Al_2O_3 ,
de 0 a 10% en peso de aditivos seleccionados del grupo consistente en óxido de boro, óxido de fósforo, flúor, óxido de sodio, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de niobio, óxido de tántalo, óxido de lantano y mezclas de los mismos,
10 y
de 0 a 10% en peso de colorantes,
en donde el estabilizante está presente sustancialmente en la fase amorfa.
2. Cerámica vítrea de disilicato de litio según la reivindicación 1, caracterizada por que los colorantes son óxidos y/o pigmentos que colorean el vidrio.
3. Cerámica vítrea de disilicato de litio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los óxidos que colorean el vidrio se seleccionan del grupo de los óxidos de hierro, titanio, cerio, cobre, cromo, cobalto, níquel, manganeso, selenio, plata, indio, oro, metales de tierras raras, en particular neodimio, praseodimio, samario y europio.
4. Cerámica vítrea de disilicato de litio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los pigmentos son espinelas dopadas.
5. Cerámica vítrea de disilicato de litio según una de las reivindicaciones precedentes, con la siguiente composición:
de 58 a 64% en peso de SiO_2 ,
de 11 a 13% en peso de Li_2O ,
25 de 10 a 15% en peso del estabilizante seleccionado del grupo consistente en ZrO_2 , HfO_2 o mezclas de los mismos,
de 2 a 5% en peso de K_2O ,
de 2 a 5% de Al_2O_3 ,
de 2 a 5% de P_2O_5 y
de 0 a 5% en peso de aditivos seleccionados del grupo consistente en óxido de boro, óxido de fósforo, flúor, óxido de sodio, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de niobio, óxido de tántalo, óxido de lantano y mezclas de los mismos,
30 y
de 0 a 10% en peso de colorantes.
6. Procedimiento para producir una cerámica vítrea de disilicato de litio según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual
a) se prepara un vidrio inicial que contiene los componentes de la cerámica vítrea,
b) se somete el vidrio inicial a un primer tratamiento térmico para producir una cerámica vítrea que presenta metasilicato de litio como fase cristalina principal
c) se somete la cerámica vítrea de b) a un segundo tratamiento térmico en el cual, con SiO_2 de la fase vítrea, se convierte el metasilicato de litio en disilicato de litio, y después de esto está presente disilicato de litio como fase cristalina principal.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el primer tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de 620°C a 800°C durante un período de tiempo de 1 a 200 minutos, en particular de 650°C a 750°C

durante un período de tiempo de 10 a 60 minutos.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que el segundo tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de 800°C a 1.040°C durante un período de tiempo de 5 a 200 minutos, en particular de 800°C a 870°C durante un período de tiempo de 5 a 30 minutos.

- 5 9. Uso de la cerámica vítrea de disilicato de litio según una de las reivindicaciones 1 a 5 como material dental o como componente de un material dental.

10. Producto dental moldeado que contiene una cerámica vítrea de disilicato de litio según una de las reivindicaciones 1 a 5, en particular en forma de una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria, un puente, una estructura de espiga, un revestimiento o una corona (parcial).