

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 949**

51 Int. Cl.:

C03C 10/12 (2006.01)

A61K 6/027 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2011 E 16159020 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3045435**

54 Título: **Vitrocerámica y vidrio de silicato de litio con contenido en ZrO₂**

30 Prioridad:

16.04.2010 EP 10160222

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

01.04.2019

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)

Bendererstrasse 2

9494 Schaan, LI

72 Inventor/es:

RITZBERGER, CHRISTIAN;

DELLAGIACOMA, RICARDO;

SCHWEIGER, MARCEL;

BÜRKE, HARALD;

HÖLAND, WOLFRAM y

RHEINBERGER, VOLKER

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 706 949 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 contenido en ZrO_2 .

- 5 La invención se refiere a vitrocerámica de silicato de litio, que contiene ZrO_2 y apta en particular para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio.

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

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

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

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

30 El documento EP 1 505 041 describe cerámicas de vidrio de silicato de litio que pueden contener adicionalmente un 0 a un 2% en peso de ZrO_2 . Las mismas se procesan, en particular en forma de cerámicas de vidrio de silicato de litio, por medio de los procedimientos CAD/CAM para dar las restauraciones dentales deseadas, que a continuación se someten a un tratamiento térmico para convertir la fase de metasilicato en la fase de disilicato de alta resistencia. Las cerámicas pueden utilizarse también para el sobreprensado de restauraciones cerámicas.

35 El documento EP 1 688 398 describe cerámicas de vidrio de silicato de litio similares que esencialmente están libres de ZnO y pueden contener, además de otros componentes, un 0 a un 4% en peso de ZrO_2 . Sin embargo, para conseguir altas resistencias, se prefieren pequeñas cantidades comprendidas entre un 0 y un 2% en peso de ZrO_2 . Dichas cerámicas de vidrio sirven también en particular para la fabricación de restauraciones dentales tras un procesamiento mecánico por medio de CAD/CAM.

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

45 Además, del documento WO 2008/106958 se conocen cerámicas de vidrio con disilicato de litio como fase cristalina principal, que supuestamente son aptas para el revestimiento de las restauraciones dentales constituidas por dióxido de circonio estabilizado con ytrio. Sin embargo, dichas cerámicas de vidrio contienen cantidades de sólo hasta un 6,0% en peso de ZrO_2 y cantidades sustanciales de Na_2O . El ZrO_2 presente sólo sirve como agente nucleador tradicional junto con otros agentes nucleadores opcionalmente presentes tales como TiO_2 , para efectuar la formación de la fase cristalina deseada de disilicato de litio. El documento EP 0 690 031 divulga cerámicas de vidrio con entre el 15 y el 28% en peso de ZrO_2 .

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

60 Dicho objetivo se consigue por medio de una vitrocerámica de silicato de litio según una de las reivindicaciones 1 a 9. El objeto de la invención es también el procedimiento de fabricación de la vitrocerámica según la reivindicación 10, la utilización según las reivindicaciones 11 y 12, las restauraciones dentales según la reivindicación 13 y la cerámica de óxido de circonio recubierta según la reivindicación 14.

65 La vitrocerámica de silicato de litio según la invención se distingue por el hecho de que contiene entre un 8,0% y un 16,0% en peso de ZrO_2 , y entre un 0,5 y un 3,5% en peso de Al_2O_3 y metasilicato de litio como fase cristalina

principal en forma de una pieza en bruto monolítica.

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

- 5 Además, se prefiere una vitrocerámica que contenga entre un 55,0 y 71,0, preferentemente entre un 60,0 y un 71,0 y en particular entre un 60 y un 69% en peso de SiO_2 .

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

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

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

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

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

Se prefiere en particular una vitrocerámica que contenga por lo menos uno y preferentemente todos los siguientes componentes:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Esta vitrocerámica se puede convertir en una vitrocerámica mediante tratamiento térmico, que presenta disilicato de litio como fase cristalina principal. En particular, la vitrocerámica contiene más de un 10% en volumen, preferentemente más de un 20% en volumen y de forma particularmente preferida más de un 30% en volumen, de cristales de disilicato de litio, relativo a la vitrocerámica entera.

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

Sorprendentemente, se ha hallado que, a pesar de su alto contenido en ZrO_2 , la vitrocerámica de disilicato de litio presenta parámetros mecánicos ventajosos, tal como altos valores para la tenacidad a la rotura, y puede aplicarse a una cerámica de óxido de circonio y en particular prensado en estado viscoso, sin que ello ocasione tensiones en la vitrocerámica, que pueden manifestarse a través de grietas o perforaciones.

Resulta particularmente sorprendente que se consigan dichas propiedades mecánicas tan buenas, a pesar de que la estructura de la vitrocerámica presenta cristales de disilicato de litio, que normalmente no están reticulados entre sí. En cambio, una reticulación de este tipo ocurre en las cerámicas de vidrio de disilicato de litio conocidas y se considera como la razón principal para sus altas resistencias. En la actualidad, se supone que el ZrO_2 en la vitrocerámica según la invención, al contrario de lo que pasa en los productos conocidos, no sirve como agente nucleador para otras fases cristalinas, sino que más bien refuerza la red de vidrio a través de poliedros de Zr-O incorporados en la misma. Dichos poliedros pueden ser unidades estructurales de $[\text{ZrO}_{6/2}]^{2-}$ o $[\text{ZrO}_{8/2}]^{4-}$, que funcionan como formadores de red o convertidores de red.

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

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

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

Mediante tratamiento térmico de un vidrio de partida, que contiene los componentes de la cerámica de vidrio según la invención, se puede producir un vidrio de silicato de litio con gérmenes, que son aptos para la formación de cristales de metasilicato de litio. Mediante un tratamiento térmico adicional permite formar la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención, que por su parte puede convertirse en la vitrocerámica de disilicato de litio descrita anteriormente por medio de un tratamiento térmico adicional descrito anteriormente. Por tanto, el vidrio de partida, el vidrio con núcleos y la vitrocerámica de metasilicato de litio pueden considerarse como los precursores para la producción de la vitrocerámica de disilicato de litio de alta resistencia.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la fabricación de una vitrocerámica, que contiene entre un 8,0 y un 16,0% en peso de ZrO_2 y contiene entre un 0,5 y un 3,5% en peso de Al_2O_3 y presenta metasilicato de litio como fase de cristal principal, en el que se somete un vidrio de partida con los componentes de la cerámica de vidrio en forma de una pieza en bruto de vidrio macizo a por lo menos un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950°C.

Por tanto, el vidrio de partida contiene entre un 8,0% y un 16,0% en peso de ZrO_2 y entre un 0,5 y un 3,5% en peso de Al_2O_3 . Además de esto, preferentemente contiene también cantidades adecuadas de Li_2O , con el fin de permitir la formación de una vitrocerámica de silicato de litio. Además, el vidrio de partida puede contener también otros componentes, tales como los que se han citado anteriormente para la vitrocerámica de silicato de litio según la invención. Se prefieren aquellas formas de realización que han sido citadas como preferidas también para la vitrocerámica.

Para fabricar el vidrio de partida, se procede en particular de tal forma que una mezcla de materiales de partida aptos, tales como por ejemplo carbonatos, óxidos, fosfatos y fluoruros, se funde a temperaturas comprendidas en particular entre 1300 y 1600°C durante 2 a 10 horas. Para conseguir una homogeneidad particularmente alta, la masa fundida de vidrio obtenida se vierte en agua, con el fin de formar un granulado de vidrio, y, a continuación, el granulado obtenido se vuelve a fundir. A continuación, la masa fundida se utiliza para producir piezas en bruto del vidrio de partida, denominadas piezas en bruto de vidrio macizo o piezas en bruto monolíticas por colada en moldes.

A continuación, el vidrio de partida, en forma de una pieza en bruto de vidrio macizo, se somete por lo menos a un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950°C. Se prefiere realizar, en primer lugar a una temperatura comprendida entre 500 y 600°C, un primer tratamiento térmico, con el fin de fabricar un vidrio con núcleos que son aptos para formar cristales de metasilicato de litio. A continuación, dicho vidrio puede someterse preferentemente por lo menos a un tratamiento térmico adicional a una temperatura más alta y en particular a más de 570°C, para efectuar la cristalización de metasilicato de litio.

El procedimiento llevado a cabo en el procedimiento según la invención, del cual hay por lo menos uno, puede llevarse a cabo también como parte del prensado del vidrio según la invención o de la vitrocerámica según la invención sobre la cerámica del óxido de circonio seleccionado.

A partir de la vitrocerámica según la invención, se pueden fabricar restauraciones dentales, tales como como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas, laminados, carillas o pilares. La invención se refiere asimismo a sus utilizaciones para la fabricación de restauraciones dentales. Por ello, es preferido que la vitrocerámica sea conformada mediante prensado o procesamiento mecánico para obtener las restauraciones dentales deseadas. El prensado se lleva a cabo típicamente a presión a temperaturas elevadas. Para el prensado, se puede utilizar sobre todo la vitrocerámica de metasilicato de vidrio según la invención de manera adecuada, en forma de piezas en bruto. El procesamiento mecánico se lleva a cabo típicamente en el marco de un procedimiento CAD/CAM, y en particular utiliza la vitrocerámica de metasilicato de litio según la invención, en forma de piezas en bruto adecuadas. Tras la fabricación de la restauración dental conformada deseada mediante prensado o procesamiento mecánico, la misma también, en particular, puede en particular tratar térmicamente, para transformar la vitrocerámica de metasilicato de litio en vitrocerámica de disilicato de litio.

La vitrocerámica según la invención es en particular es apta para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio. La invención está dirigida, por lo tanto, a la utilización de la vitrocerámica según la invención para el recubrimiento de cerámicas de óxido de circonio.

El recubrimiento de la cerámica de óxido de circonio puede tener lugar mediante un procedimiento, en el que la vitrocerámica según la invención se aplica sobre la cerámica de circonio y se expone a una temperatura elevada.

Esto puede llevarse a cabo en particular por sobreprensado. En el sobreprensado, la vitrocerámica según la invención en forma de piezas prensadas de polvo o piezas en bruto monolíticas, a temperatura elevada, por ejemplo comprendida entre 700 y 1200°C, y con aplicación de presión, por ejemplo comprendida entre 2 y 10 bar. A tal fin, pueden utilizarse el procedimiento descrito en el documento EP 231 773 y el horno para cerámica prensada conocido de dicho documento. Un horno adecuado es por ejemplo el Programat EP 5000 de Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein.

Se prefiere que, una vez concluido el proceso de recubrimiento de la vitrocerámica, la vitrocerámica descrita anteriormente esté presente con disilicato de litio como fase cristalina principal, puesto que dicha fase dispone de propiedades particularmente buenas. Sorprendentemente, se ha hallado que la vitrocerámica no presenta prácticamente ni perforaciones ni grietas, tras ser estratificada sobre la cerámica de óxido de circonio, obteniéndose un conjunto sólido entre la vitrocerámica y la cerámica.

Se prefiere que, con el fin de estabilizar la fase tetragonal, la cerámica de óxido de circonio contenga por lo menos un óxido de Ce, Y, Sr, Ca o Mg. La cerámica de óxido de circonio puede estar presente también en forma de un compuesto con otros componentes inorgánicos.

La vitrocerámica según la invención recubierta con la vitrocerámica según la invención es otro objetivo de la invención.

Debido a las propiedades descritas anteriormente de la vitrocerámica según la invención, la misma es apta también

en particular para ser utilizada en la medicina dental. Por tanto, la invención se refiere también a la utilización de la vitrocerámica según la invención como material dental y en particular, a la fabricación de restauraciones dentales o como material de recubrimiento para restauraciones dentales tales como coronas y puentes.

Es sorprendente que en el conjunto de la vitrocerámica de disilicato de litio mencionada anteriormente con la cerámica de óxido de circonio no ocurra grieta alguna en la vitrocerámica. Se supone que en particular la morfología especial en forma de plaquitas es de importancia para esto. La formación de tensiones crítica en el conjunto de materiales durante la fase de enfriamiento térmica es menos pronunciado en los cristales en forma de plaquitas que en las cerámicas de vidrio de disilicato de litio con sus cristales longitudinales o en forma de agujas. Además, se obtiene una buena tenacidad a la rotura de hasta $2,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ en la morfología cristalina en forma de plaquitas, aunque en la estructura no puede detectarse sustancialmente ninguna reticulación directa de los cristales de disilicato de litio. Por ello, la cerámica de óxido de circonio recubierta es un fuerte conjunto constituido por un lado por una cerámica de óxido de circonio de alta resistencia y alta tenacidad y por otro lado por una vitrocerámica de alta tenacidad, por lo cual dicho conjunto es capaz de altas capacidades de carga en el ciclo de simulación de masticación. Por tanto, la vitrocerámica según la invención puede utilizarse ventajosamente también precisamente para el recubrimiento de puentes de larga envergadura de más de tres piezas a base de una cerámica de óxido de circonio.

A continuación, la invención se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 20 - Composición y fases cristalinas

Se preparó un total de 20 vidrios y cerámicas de vidrio de las composiciones indicadas en las Tablas I a IV por fundición de vidrios de partida adecuados, seguida de un tratamiento térmico para la formación de núcleos y cristalización controladas.

A tal fin, en primer lugar, los vidrios de partida se fundieron a una escala de 100 a 200 g a partir de materias primas convencionales a una temperatura comprendida entre 1400 y 1500°C y se transformaron en fritas de vidrio vertiéndolos en agua. Para su homogeneización, dichas fritas de vidrio se fundieron una segunda vez a una temperatura comprendida entre 1450 y 1550°C durante 1 a 3 h. Las masas fundidas de vidrio obtenidas se utilizaron para la producción de monolitos de vidrio por colada en moldes precalentados. Dichos monolitos de vidrio se transformaron en vidrios y cerámicas de vidrio según la invención por tratamiento térmico.

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

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

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

Ejemplo 21 - Piezas en bruto de vidrio y de vitrocerámica

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

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

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

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

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

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

Color:	blanco translúcido sin fluorescencia
Solubilidad:	24 µg/cm ² (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
Resistencia biaxial:	420 MPa (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
Tenacidad a la rotura:	2,0 MPam ^{0,5} (determinado como valor K _{IC} según el método SEVNB según el documento 6872 del 1 de septiembre de 2008)
Coefficiente de dilatación térmica lineal:	9,9·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (en el intervalo comprendido entre 100 y 500°C)

Ejemplo 22 - Sobrepreñado en caliente sobre una cerámica de óxido de circonio

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

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

Ejemplo 23 - Prensado en caliente sobre casquillos dentales y armazones de puente

Casquillos dentales individuales y armazones de puente de cinco piezas constituidos por óxido de circonio densamente sinterizado (e.max ZirCAD, Ivoclar Vivadent AG) se completaron con un plástico calcinable (PMMA) para dar restauraciones de forma anatómica. Tanto los armazones de puente como las partes plásticas se fabricaron mediante los procedimientos CAD/CAM, lo cual permitió conseguir una geometría y espesor de capa reproducibles. Las restauraciones se insertaron en un material de revestimiento (IPS PressVest Speed, Ivoclar Vivadent AG), el plástico se calcinó y los cilindros cristalizados según el Ejemplo 25 se prensaron directamente sobre los armazones a una temperatura de 910°C. No se aplicó ninguna capa intermedia (liner) al óxido de circonio.

Después del enfriamiento completo, los objetos se desmuflaron con una arenadora, no siendo necesaria ninguna precaución especial debido a la alta resistencia de la vitrocerámica estratificada. Los objetos se quitaron de los canales de prensado, se repasaron en seco con una lijadora de diamante y, a continuación, se trataron durante 20 minutos con IPS INVEX Liquid (Ivoclar Vivadent AG) bajo ultrasonido, para disolver los restos del material de revestimiento todavía presentes, que, a continuación, se quitaron con chorro de arena de Al₂O₃ de la granulometría 100 µm a una presión de 1-2 bar.

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

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

Ejemplo 24 - Piezas en bruto de vidrio y vitrocerámica

5 El ejemplo 21 se repitió con la excepción de que se partió de un vidrio de la composición según el Ejemplo 15. Los cilindros cristalizados obtenidos se transformaron en probetas por prensado en caliente a una temperatura de 905°C. Las propiedades de dichas probetas eran las siguientes:

10	Color:	color de diente translúcido con fluorescencia similar a la de dientes
	Solubilidad:	30 µg/cm ² (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
15	Resistencia biaxial:	405 MPa (según el documento ISO 6872 del 1 de septiembre de 2008)
	Coefficiente de dilatación térmica lineal:	9,9·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (en el intervalo comprendido entre 100 y 500°C)

Ejemplo 25 - Prensado en caliente sobre casquillos dentales y armazones de puente

20 El ejemplo 23 se repitió con la excepción de que se utilizaron los cilindros cristalizados según el Ejemplo 24. Después de hasta cuatro cocciones de vidriado finales, se obtuvieron coronas y puentes que otra vez no mostraron grieta alguna, ni burbujas, ni desprendimientos.

25 Ejemplo 26- Fabricación directa de restauraciones dentales mediante presión en caliente o procesamiento mecánico (CAD/CAM)

(A) Piezas brutas de vidrio con gérmenes

30 A continuación, se fabricaron vidrios con la composición según los ejemplos 2, 3 y 4, mezclando las materias primas correspondientes en forma de óxidos y carbonatos durante 30 minutos en un mezclador Turbula y a continuación se fundieron a 1450 °C durante 120 min en un crisol de platino. El material fundido se vertió en agua para obtener un granulado finamente dividido de vidrio. Este granulado de vidrio se fundió de nuevo a 1530 °C durante 150 min, para obtener un vidrio fundido con una homogeneidad particularmente elevada. La temperatura se redujo durante 30 min a 1500 °C y a continuación, se vertieron a) piezas brutas paralelepípedicas (12,5 mm x 14 mm x 40 mm) y b) piezas

35 brutas cilíndricas de vidrio con un diámetro de 12,5 mm en moldes de acero o moldes de grafito divisibles precalentados. Después, los paralelepípedos de vidrio o los cilindros de vidrio obtenidos se trataron térmicamente a una temperatura comprendida entre 500 y 560° según la composición para formar los gérmenes para los cristales de metasilicato de litio y/o disilicato de litio formaron gérmenes cristalinos y destensar el vidrio.

40 Las piezas brutas obtenidas con gérmenes se siguieron tratando según las alternativas siguientes para obtener restauraciones.

(B) Prensado en caliente de vidrio con gérmenes, vitrocerámica de disilicato de litio o de metasilicato de litio

45 i) El cilindro de vidrio con los gérmenes (A) se procesaron mediante prensado en caliente a una temperatura de prensado comprendida entre 900 y 950°C utilizando un horno de prensado EP600, Ivoclar Vivadent AG, para dar restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, laminados, coronas parciales, coronas y fundas. Pudo comprobarse en cada caso que la fase cristalina principal era disilicato de litio.

50

ii) Los cilindros de vidrio con los gérmenes (A) se sometieron a cristalización a una temperatura comprendida entre 650 y 750°C durante 20 minutos. De este modo, la velocidad de calentamiento asciende a 15°C por minuto. Después de esta primera cristalización, se puede comprobar que la fase cristalina principal era metasilicato de litio. Mediante el prensado en caliente del cilindro de vidrio de metasilicato de litio a una temperatura de prensado comprendida entre 900 y 950°C utilizando un horno de prensado EP600, Ivoclar Vivadent AG, para dar restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, laminados, coronas parciales, coronas y fundas. De este modo, el metasilicato de litio se convierte en disilicato de litio mediante prensado en caliente.

55

iii) El cilindro de vidrio con los gérmenes (A) se sometieron tras a una primera cristalización según ii) además a un tratamiento térmico adicional a una temperatura comprendida entre 840 y 880°C durante un periodo comprendido entre 5 y 30 minutos. El análisis de la fase cristalina mostró tras este tratamiento una vitrocerámica con disilicato de litio como fase cristalina principal. Los cilindros cristalizados obtenidos tras la segunda cristalización se siguieron tratando a continuación mediante prensado en caliente a una temperatura de prensado comprendida entre 900 y 950°C utilizando el horno de prensado EP600, Ivoclar Vivadent AG,

60

65

para obtener restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, laminados, coronas, coronas parciales y fundas.

C) Procesamiento mecánico (Procedimiento CAD/CAM) de metasilicato de litio

El paralelepípedo de vidrio con los gérmenes (A) sometieron a continuación a una primera cristalización según (B) (ii), con el fin de producir la cristalización del metasilicato de litio. A partir del paralelepípedo de vidrio de metasilicato de litio obtenido, se consiguen, mediante el procedimiento CAD/CAM, por ejemplo, Sirona, Cerec 2® o Cerec 3®, restauraciones dentales mecánicas, tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas, coronas parciales, fundas y laminados. A continuación, estas restauraciones se sometieron a una segunda cristalización a una temperatura comprendida entre 840 y 880°C durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 1 hora. El análisis de la fase cristalina mostró, tras este segundo tratamiento, una vitrocerámica con disilicato de litio como fase cristalina principal.

Tabla I

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

Tabla II

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

Tabla III

	13	14	15	16
SiO₂	61,3	62,6	64,9	64,9
K₂O	3,3	5,0	3,5	3,5
Li₂O	12,7	12,7	13,5	13,5
CaO	3,0			
Al₂O₃	2,9	2,9	3,1	3,1
P₂O₅	7,0	3,5	3,0	3,0
ZrO₂	9,0	11,3	10,4	10,9
F	0,5			
MnO₂	0,2			
Fe₂O₃	0,1			
V₂O₅			0,1	
Tb₄O₇		0,4	0,5	0,5
CeO₂		1,3	1,0	0,6
Er₂O₃		0,3		
	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla IV

	17	18	19	20
SiO₂	66,4	63,8	64,5	63,8
K₂O		3,0	3,2	3,0
Li₂O	13,6	13,6	13,8	13,6
Rb₂O	4,0			
BaO			2,0	
Al₂O₃	3,0	3,0	3,0	3,0
Bi₂O₃				4,0
P₂O₅	3,0	3,0	3,5	3,0
ZrO₂	10,0	9,6	10,0	9,6
WO₃		4,0		
	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla V

5

Vitrocerámica, no.	Tratamiento térmico (°C/min) o HT-XRD	Fases cristalinas FP=Fase principal FS=Fase(s) secundaria(s)
2	500/100, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃
3	500/100, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃ ; Li ₄ SiO ₄
4	540/10, 690/20	FP: Li ₂ SiO ₃ FS: ninguna
4	540/10, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₂ SiO ₃ ; Li ₄ SiO ₄
5	540/10, 710/20	FP: Li ₂ SiO ₃ FS: ninguna
5	540/10, 650/20, 840/7	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₄ SiO ₄
6	560/10 y HT-XRD con corte a 860	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃
9	520/10, 6500/20, 800/10	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄
17	520/10, 650/20, 800/10	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄
18	520/10, 650/20, 850/10	FP: Li ₂ Si ₂ O ₅ FS: Li ₃ PO ₄ , Li ₂ SiO ₃

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

REIVINDICACIONES

- 5 1. Vitrocerámica de silicato de litio, que contiene entre un 8,0 y un 16% en peso de ZrO_2 y entre un 0,5 y un 3,5% en peso de Al_2O_3 y presenta metasilicato de litio como fase cristalina principal y está presente en forma de una pieza en bruto monolítica.
2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, que presenta más del 10% en volumen, preferentemente más del 20% en volumen y de manera particularmente preferida, más del 30% en volumen de cristales de metasilicato de litio.
- 10 3. Vitrocerámica según la reivindicación 1 o 2, que contiene entre un 55,0 y un 71,0 y en particular entre un 55,0 y un 69,0% en peso de SiO_2 .
- 15 4. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene entre un 0,5 y un 12,0, y en particular, entre un 2,5 y un 7,0% en peso de un agente nucleador, siendo el agente nucleador seleccionado, en particular, de entre P_2O_5 , TiO_2 , Nb_2O_5 y/o metales y siendo preferentemente P_2O_5 .
- 20 5. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 4, que además de Li_2O , contiene un óxido de un metal alcalino adicional en una cantidad comprendida entre un 1,0 y un 7,0, preferentemente entre un 2,0 y un 7,0, y de forma particularmente preferida entre un 2,0 y un 5,0% en peso, siendo el óxido de un metal alcalino adicional, en particular, K_2O , Cs_2O y/o Rb_2O y preferentemente K_2O .
- 25 6. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene hasta un 5,0% en peso de un óxido de un metal alcalinotérreo, siendo el óxido de un metal alcalinotérreo en particular, CaO , BaO , MgO y/o SrO .
7. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene entre un 0,2 y un 10,0, en particular entre un 2,5 y 7,0, y preferentemente entre un 2,5 y un 3,5% en peso de óxido de elementos trivalentes.
- 30 8. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene por lo menos un óxido adicional de elementos tetravalentes, en particular SnO_2 o GeO_2 , un óxido adicional de elementos pentavalentes, en particular Bi_2O_5 , o un óxido de elementos hexavalentes, en particular WO_3 o MoO_3 .
- 35 9. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene por lo menos uno de entre los siguientes componentes y preferentemente todos ellos:
- | <u>Componente</u> | <u>% en peso</u> |
|-------------------|---|
| SiO_2 | de 55,0 a 69,0 |
| K_2O | de 1,0 a 5,0 |
| P_2O_5 | de 0,5 a 12,0, en particular de 2,5 a 7,0 |
- 40 10. Procedimiento para fabricar una vitrocerámica de silicato de litio, que contiene entre un 8,0 y un 16,0% en peso de ZrO_2 y entre un 0,5 y un 3,5 % en peso de Al_2O_3 y presenta metasilicato de litio como fase cristalina principal, en el que un vidrio de partida con los componentes de la vitrocerámica en forma de una pieza en bruto de vidrio macizo es sometido a por lo menos un tratamiento térmico en el intervalo comprendido entre 450 y 950 °C.
- 45 11. Utilización de la vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 9 como material dental y en particular, para el recubrimiento de restauraciones dentales y para la fabricación de restauraciones dentales.
- 50 12. Utilización según la reivindicación 11 para la fabricación de restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, laminados, coronas parciales, coronas o fundas dentales.
13. Restauración dental, que está recubierta con una vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 14. Cerámica de óxido de circonio, que está recubierta con una vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 9.

Fig. 1

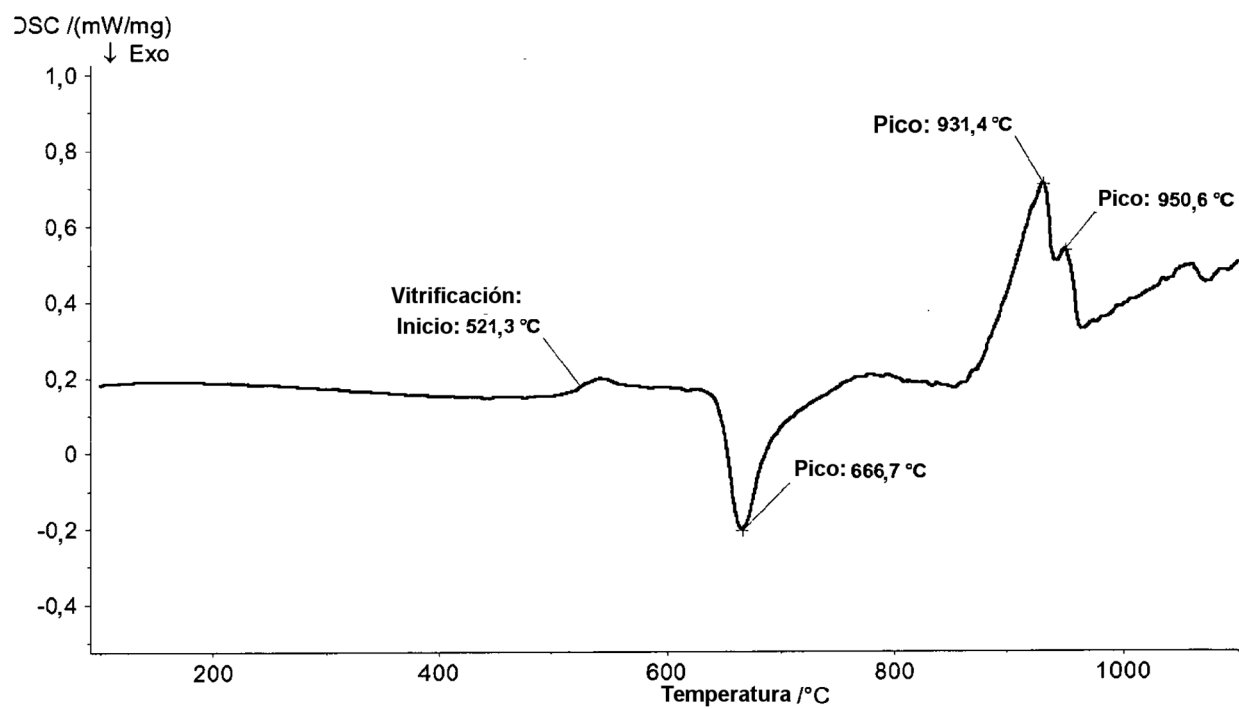


Fig. 2

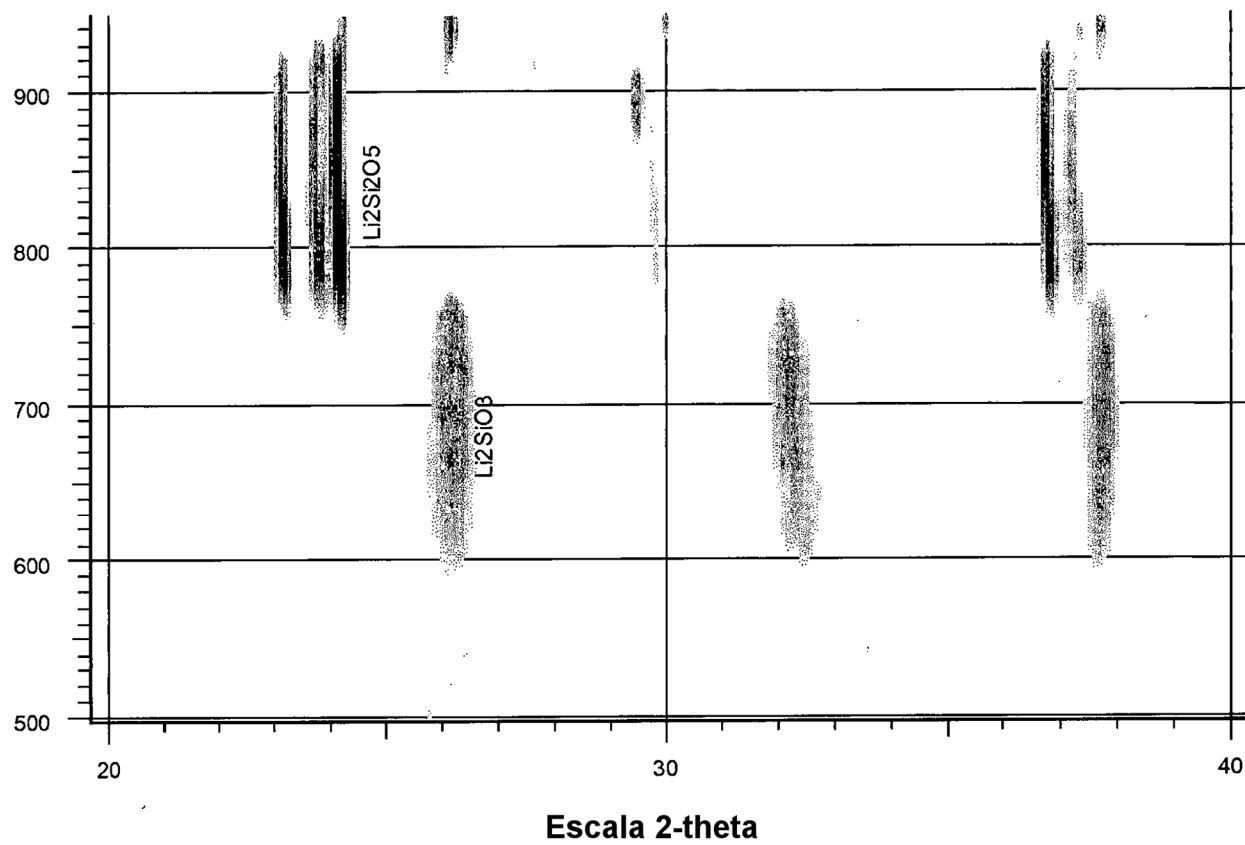


Fig. 3

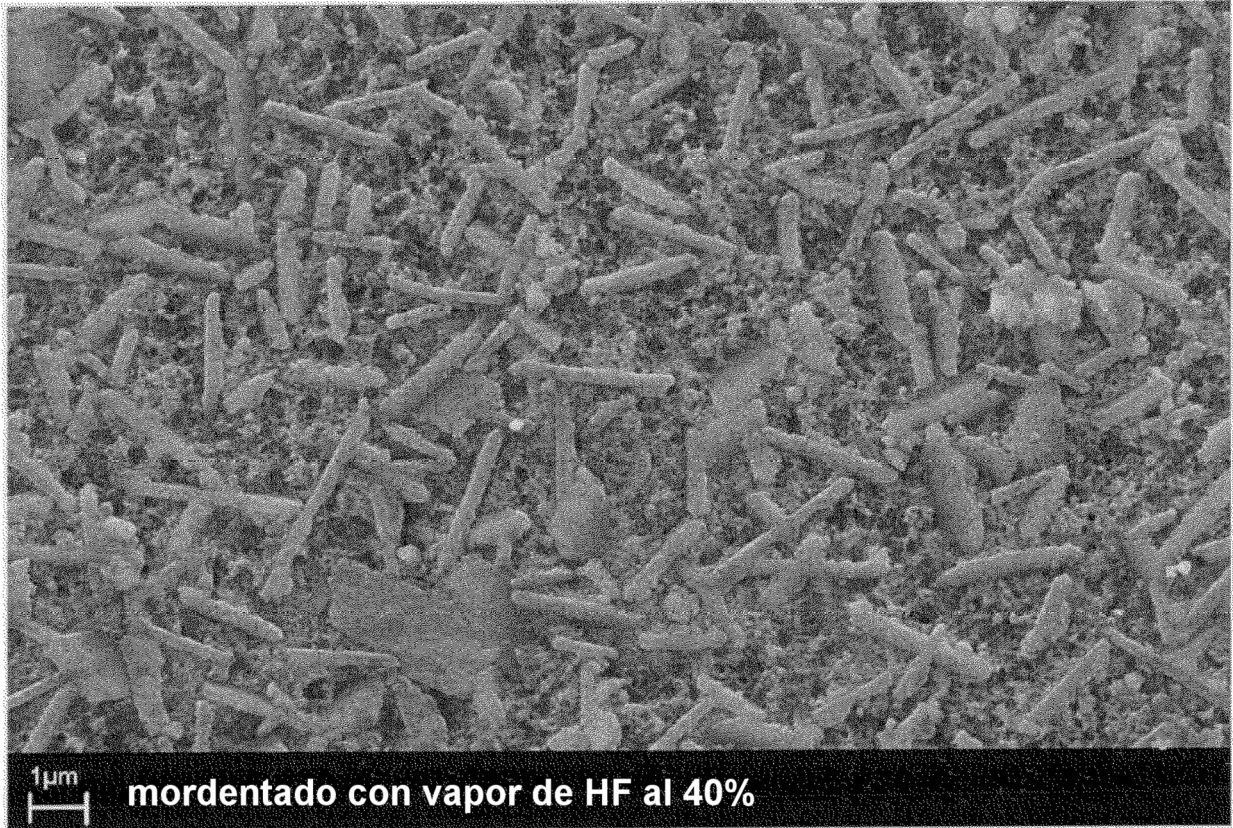


Fig. 4

