

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 628**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2010 PCT/DE2010/001262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11050786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2010 E 10795608 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2496201**

54 Título: **Promotor de adhesión entre cerámica de óxido y un material de revestimiento, particularmente, para uso dental, método para su aplicación, así como equipo para su producción y aplicación**

30 Prioridad:

**02.11.2009 DE 102009051593**

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

**24.06.2019**

73 Titular/es:

**XPLUS3 GMBH (100.0%)  
Osterholzstrasse 1  
89284 Pfaffenhofen, DE**

72 Inventor/es:

**GÖBEL, ROLAND y  
GLÜCK, OLAF**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

ES 2 717 628 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

Promotor de adhesión entre cerámica de óxido y un material de revestimiento, particularmente, para uso dental, método para su aplicación, así como equipo para su producción y aplicación

5

[0001] La invención se refiere a un promotor de adhesión entre una cerámica de óxido producida sintética o mezclada de minerales naturales, que consiste en uno o varios óxidos de metal como particularmente óxido de circonio, cerámica de óxido de aluminio o de espinela, así como un material de revestimiento aplicado sobre estos, por ejemplo, cerámica de silicato, compuesto de revestimiento o plástico de revestimiento, particularmente, para uso dental. La invención comprende también un método para la aplicación del promotor de adhesión, para producir un tal material compuesto, así como un equipo para la producción y aplicación del promotor de adhesión. Cerámicas de óxido serán usadas de manera conocida para la producción de coronas y puentes dentales altamente resistentes y, donde es necesario, para la configuración estética de tales estructuras protésicas, proporcionar la superficie de cerámica de óxido relativamente opaca con una cerámica dental de color dental, en lo sucesivo denominada cerámica de revestimiento (en forma de cerámica de silicato o identificada como cerámica de feldespato o vitrocerámica, producida de los componentes principales feldespato y cuarzo). El revestimiento se puede realizar analógicamente de plástico o con compuesto de revestimiento de color dental. En este caso, la estructura en primer lugar se fresa hacia fuera con instrumentos diamantados de un bloque de cerámica de óxido presinterizada. Esta parte es aproximadamente un 20 % mayor en volumen que la estructura que posteriormente se va a revestir. En la siguiente cocción de sinterización (1250 °C a 1600 °C) la estructura se contrae a la verdadera forma de paso. Sobre esta preproducida y ahora parte de cerámica de óxido sinterizada, la cerámica de revestimiento se monta e igualmente se sinteriza (850 °C a 1000 °C). En este caso, se pretende, que sean idénticos posiblemente los coeficientes de dilatación de ambas cerámicas. Desde un punto de vista tecnológico, el coeficiente de expansión de la cerámica de revestimiento es insignificamente menor que el de la cerámica estructural, de modo que en la sobresinterización y el proceso de refrigeración que se produce después, la cerámica de revestimiento se contrae sobre la cerámica de óxido en conexión mecánica (p. ej. Eichner, Kappert: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 2, Werkstoffe und ihre klinische Verarbeitung, Thieme Verlag).

10

15

20

25

30

35

[0002] Bajo las condiciones extremas del entorno oral, los cambios de humedad y de temperatura continuos, así como las cargas mecánicas presentan justo en la superficie de límite de ambas cerámicas tensiones extremas, que conducen a que la cerámica de revestimiento de la superficie de la cerámica de óxido pueda desprenderse directamente o que las tensiones se transmitan a la cerámica de revestimiento, de modo que se produzcan tensiones internas en la cerámica de revestimiento, que llevan a las fracturas cohesivas y con ello a los desprendimientos en la cerámica ("desconchado").

40

45

50

[0003] Debido a estos problemas numerosos, la técnica ha intentado aumentar la resistencia del compuesto por una capa de silicato en la cerámica de óxido, donde se han divulgado varios métodos para su aplicación. En la US 4,364,731 A se ha descrito un método, con el que una capa de óxido de silicio se monta mediante un dispositivo de pulverización catódica con magnetón de alta frecuencia. Se conoce también (DE 34 03 894 C1) la aplicación de una capa de silicato por un proceso de hidrólisis por llama de tetraetoxisilano. Además, se ha descrito un método en DD 276 453, donde una capa de cromóxido de silicato se aplica mediante una solución sol-gel y se consolida por un proceso de recocido sucesivo (320 °C, 2-8 min). En la DE 38 02 043 C1 se muestra un método, en el cual el revestimiento de silicato se realiza por un proceso de arenado con corindón, donde al arenado con corindón se añade una cierta cantidad de dióxido de silicio de un tamaño de partícula intermedio < 5 µm. En el área de impacto de las partículas de corindón se presentan densidades de energía locales, que son suficientes, para fundir las partículas de silicato microdivididas sobre la superficie. Todos los esfuerzos previamente citados tienen en común que precisan gastos en aparatos, así como técnicos complejos y costosos, pero no provocan ningún salto real en la calidad para el aumento de la resistencia del compuesto y la supresión de dicho "desconchado".

55

60

[0004] La DE 10 2005 042 091 A1 divulga un recambio dental cerámico, particularmente coronas conectadas cerámicas o puentes conectados cerámicos, que consisten en dos componentes independientes, que se producen en un método asistido por ordenador y se unen entre sí por una masa conectora cerámica, así como en un método para su producción. El recambio dental cerámico se produce en el método CAD/CAM de dos componentes individuales, que se unen entre sí en una fase de unión. La estructura del marco interno consiste o en un marco metálico o en un marco de cerámica altamente resistente, que la capa de revestimiento externa es fresada de un material de cerámica de revestimiento silíceo. La conexión de ambas estructuras se realiza mediante una masa cerámica de menor fusión en un proceso de sinterización.

65

[0005] De la DD 276 453 A1 se conoce una capa de promotor de adhesión entre una aleación dental y un revestimiento de plástico, que consiste en dióxido de silicio y uno o varios óxidos de metal y que presenta unos gradientes de concentración, donde la concentración de óxido de metal disminuye en la capa en dirección al plástico. Como dispersante del promotor de adhesión se utiliza agua e isopropanol o acetona e isopropanol, para lograr una consistencia de tipo sol del promotor de adhesión. La DD 276 453 A divulga además un método para la producción de un cuerpo de unión de metal/plástico dental, donde una dispersión coloidal de dióxido del silicio

como promotor de adhesión se aplica sobre la superficie de revestimiento y se consolida por un proceso de recocido sucesivo a 100 hasta 800°C (particularmente a 380°C).

5 [0006] La invención tiene por objeto, mejorar la conexión entre la cerámica de óxido y el material de revestimiento, así como aumentar su solidez.

10 [0007] Según la invención, el material de revestimiento no se aplica directamente al cuerpo principal preproducido de cerámica de óxido densamente sinterizado, sino que se produce en primer lugar un cuerpo principal pasable de cerámica de óxido todavía no densamente sinterizado o sus materiales iniciales. Por motivos de producción, el cuerpo básico se puede presinterizar a temperaturas más bajas, sin embargo, no estar densamente sinterizado como hasta ahora. Sobre la superficie que se vaya a revestir de este cuerpo básico así preproducido se aplica ahora un promotor de adhesión como sol (polvo en elusión), donde este penetra en la superficie del cuerpo básico todavía no densamente sinterizado (según la aplicación hasta 10 µm de profundidad). El medio adherente consiste en una mezcla de partículas de feldespato y cuarzo en la proporción de la mezcla entre 95: 05 y 10: 90, así como en un dispersante idóneo (dispersante), por ejemplo agua.

20 [0008] Tras la aplicación del promotor de adhesión se seca la superficie tratada del cuerpo básico (por ejemplo, a través de aire ambiente o calentamiento), se endurece o polimeriza. Luego los cuerpos básicos densamente sinterizados con temperaturas de 1250 °C a 1600 °C, por lo cual la cerámica de óxido alcanza finalmente su completa resistencia mecánica y robustez. A continuación, el material de revestimiento (por ejemplo cerámica de silicato o plástico de revestimiento) se aplica de una manera conocida al cuerpo básico ahora densamente sinterizado, en cuya superficie, el citado promotor de adhesión actuó previamente según la invención.

25 [0009] A través de dicha cocción de sinterización de la cerámica de óxido, las partículas de feldespato y cuarzo difundidas se integran en la estructura de cerámica de óxido. Para aplicaciones dentales se sinteriza igualmente por ejemplo una cerámica de revestimiento (cerámica de feldespato) aplicada como material de revestimiento (a temperaturas de 850 °C a 1.000 °C), donde por un lado se forman las estructuras cerámicas de la cerámica de revestimiento; por otro lado, es de una importancia decisiva para el enlace que se llega a enlaces de metal-oxígeno-silicio entre los óxidos de metal firmemente anclados en la matriz de cerámica de óxido y el silicato en la cerámica de feldespato o el cuarzo. Esta reacción garantiza similarmente al enlace clínicamente probado durante décadas entre las aleaciones dentales y la cerámica de revestimiento un enlace químico óptimo adicional entre cerámica de óxido y de revestimiento.

35 [0010] Sorprendentemente se ha mostrado que a través del promotor de adhesión que penetra en la superficie de la cerámica de óxido todavía no densamente sinterizada, no solo se consigue un compuesto resistente más fijo y con ello más duradero en la interfaz entre el cuerpo básico y el material de revestimiento, sino que las propias investigaciones también han demostrado que también se reduce el riesgo del citado "desconchado" (cohesivos desprendimientos o ruptura de zonas del material de revestimiento), lo que se atribuye a coeficientes de tensión mecánicos modificados en el área de dicha superficie límite, que se deben a la difusión del promotor de adhesión en la superficie de la cerámica de óxido todavía no densamente sinterizada. El motivo de ello podría ser que con la invención no solo se crea como hasta ahora un compuesto mecánico entre la cerámica de óxido y el material de revestimiento, sino que el promotor de adhesión se difunde antes de la sinterización definitiva de la cerámica de óxido en su superficie tratada propuesta hasta 10 µm y de este modo en la aplicación del material de revestimiento se consiguen las condiciones para un compuesto químico adicional. Por la sinterización final de la cerámica de óxido se insertan firmemente las estructuras de silicatos difundidas en la cerámica de óxido. Es completamente decisiva esta inserción sin embargo en la superficie, puesto que con la aplicación contigua de la cerámica de revestimiento igualmente se aplica una cerámica de silicato, que reacciona químicamente mediante la sinterización a través de enlaces Si-O-Si con el silicato insertado cerca de la superficie y con ello se forma un enlace químico entre la cerámica de óxido y de revestimiento. Los métodos conocidos para el aumento de la fuerza de adhesión no podían permitir ningún tal enlace químico y por eso estaban limitados a la fuerza de adhesión puramente mecánica de la contracción descrita. El compuesto mejorado entre la cerámica de óxido y el material de revestimiento no solo actúa en la aplicación de cerámica de revestimiento (cerámica de silicato), sino también para otros materiales de revestimiento, como particularmente compuesto de revestimiento o materiales sintéticos.

50 [0011] Es posible proporcionar promotores de adhesión del tipo descrito para la aplicación de sol terminada. Por otro lado, podría ser apropiado para producir especialmente el promotor de adhesión de empleo específico. A tal objeto, sería útil un equipo con el cual los materiales iniciales y en su caso utensilios e instrumentos están previstos para la aplicación. Un tal equipo podría por ejemplo consistir en al menos:

- 60
- al menos un envase, que contiene un material de revestimiento, como cerámica de silicato, por ejemplo feldespato,
  - al menos un envase con cuarzo,
  - al menos un envase con un dispersante, por ejemplo agua,
  - Instrumentos para la mezcla del promotor de adhesión y/o su aplicación, así como
- 65
- una prescripción para el manejo del equipo (producción y/o aplicación del promotor de adhesión).

[0012] La invención debe ser explicada adicionalmente a continuación en dos ejemplos de realización.

#### Ejemplo 1:

5

[0013] En un cuerpo cerámico de óxido con temperaturas en el rango entre 600 °C y 900 °C presinterizado (95 %  $ZrO_2$ , 5 %  $Y_2O_3$ ) con las dimensiones 2 X 15 X 15 mm se aplica un Sol, que consiste en 7,5 g de feldespato, 2,5 g de cuarzo y 100 ml de agua destilada. La aplicación se realiza mediante un cepillo suave.

10

[0014] El sol (agua con las partículas de sólidas) se difunde hacia la zona cerca de la superficie de cerámica de óxido. Las partículas de feldespato y cuarzo permanecen allí, mientras que el agua se vaporiza en 1 minuto. Tras la actuación y el secado del sol se realiza en aprox. 1600 °C la sinterización final del cuerpo de cerámica de óxido. A continuación, la cerámica de revestimiento (Zirox) se aplica en un grosor de capa de 1 mm y se sinteriza como el procedimiento habitual a una temperatura de 930 °C. Para poder medir la resistencia del material compuesto cerámica de óxido - cerámica de revestimiento, se aplica un cilindro de plástico sobre la cerámica de revestimiento para dichos fines de prueba ( $\varnothing = 5$  mm,  $h = 2$  mm). En este cilindro de plástico se ejerce una fuerza mediante la carga de corte de presión, que con la carga correspondientemente alta conduce a que el cilindro de plástico con la cerámica de revestimiento se desprenda de la cerámica de óxido, sin embargo, de tal forma que la rotura siempre se produzca en la cerámica de revestimiento. Una parte de la cerámica de revestimiento permanece en la cerámica de óxido, la otra parte sobre el cilindro de plástico cortado. El valor medio de los valores conectados medidos era 25 MPa. Si el mismo ensayo se realiza en cuerpos de cerámica de óxido sinterizados final (sin aplicación de sol), en el comportamiento de rotura se muestra siempre, que se elimina la cerámica de revestimiento completamente de la cerámica de óxido y se encuentra completamente cortada en el cilindro de plástico. El valor medio de los valores conectados medidos era en estos casos parecidos 20 MPa.

15

20

25

#### Ejemplo 2:

30

[0015] En un cuerpo cerámico de óxido presinterizado con temperaturas en el rango entre 600 °C y 1.000 °C (95 %  $ZrO_2$ , 5 %  $Y_2O_3$ ) con las dimensiones 2 X 15 X 15 mm se aplica un sol, que consiste en 5 g de feldespato, 5 g de cuarzo y 100 ml de agua destilada. La aplicación se realiza mediante un pincel suave.

35

[0016] El sol (agua con las partículas sólidas) difundido en la zona muy cercana a superficie de la cerámica de óxido. El feldespato y partícula de cuarzo permanecen allí, mientras que el agua se vaporiza tras 1 minuto. Una vez actúe y se seque el sol se lleva a cabo a aprox. 1.450 °C la sinterización final del cuerpo de cerámica de óxido. Sobre este cuerpo de cerámica de óxido se aplica un silano adhesivo que contiene metacrilato (Siliseal). Este silano se usa, en caso de desprendimientos de feldespato, para reparar estos con plástico. Mediante este silano se permite un compuesto de cerámica de feldespato-plástico químico óptimo. A continuación se forma un cilindro de plástico (plástico de revestimiento: Sinfoni,  $\varnothing = 5$  mm,  $h = 2$  mm). Sobre este cilindro de plástico se ejerce una fuerza mediante la carga de corte de presión, que con la carga correspondientemente alta conduce a que el cilindro de plástico de la cerámica de óxido se despegue, sin embargo, de tal manera que se realiza la rotura siempre en el plástico de revestimiento. El valor medio de los valores compuestos medidos era 20 MPa. Si se lleva acabo el mismo ensayo en cuerpos de cerámica de óxido completamente sinterizados (sin aplicación de sol), se muestra siempre un comportamiento de rotura adhesivo en la superficie de cerámica de óxido. El valor medio de los valores compuestos medidos era en estos casos comparativos 8 MPa.

40

45

50

[0017] A través de la propuesta según la invención se consigue adicionalmente un enlace químico de óxido y revestimiento cerámico o cerámica de óxido y plástico de revestimiento. Con la tensión se produce la rotura siempre en el elemento más débil (en este caso, un fallo cohesivo en la cerámica de revestimiento o un fallo cohesivo en el plástico de revestimiento), mientras sin el procedimiento según la invención el elemento débil de la combinación de material compuesto es la superficie de límite cerámica de óxido-revestimiento cerámico, donde se da un comportamiento de rotura adhesivo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la aplicación de un promotor de adhesión para la producción de un compuesto entre una cerámica de óxido, que consiste en uno o varios óxidos de metal, así como un material de revestimiento que se aplica sobre la cerámica de óxido, que consiste en cerámica de silicato, compuestos de revestimiento o plástico de revestimiento, particularmente para uso dental, **caracterizado por el hecho de**
- 10 - **que** un cuerpo de base provisto con el material de revestimiento se produce de cerámica de óxido todavía no densamente sinterizada o materiales de inicio de la misma, en la superficie de los cuales que se debe revestir se aplica un promotor de adhesión, que consiste en una mezcla de partículas de feldspato y cuarzo en una proporción de mezcla entre 95: 05 y 10: 90, así como en un dispersante, en forma de un sol, donde este sol penetra en la superficie del cuerpo de base todavía no sinterizado,
- 15 - **que** el cuerpo de base es densamente sinterizado tras el secado de la superficie que se va a revestir con el promotor de adhesión aplicado a temperaturas de 1250 °C a 1600 °C, donde a través de esta sinterización de la cerámica de óxido las estructuras de silicato penetradas están firmemente fijadas en la cerámica de óxido y
- 20 - **que** después el material de revestimiento se aplica sobre el cuerpo de base ahora densamente sinterizado y a continuación es sinterizado de 850 °C a 1000 °C o
- **que** después el material de revestimiento se aplica sobre el cuerpo básico ahora densamente sinterizado y a continuación se endurece o polimeriza.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el secado se realiza a temperatura ambiente o por calentamiento.
- 25 3. Promotor de adhesión en forma de un sol, introducido entre una cerámica de óxido y un material de revestimiento para uso dental, que consiste en una mezcla de partículas de feldspato y de cuarzo en la proporción de mezcla entre 95: 05 y 10: 90, así como en un dispersante en forma de agua.
- 30 4. Promotor de adhesión según la reivindicación 3, **caracterizado por** una mezcla de feldspato y cuarzo en una proporción de mezcla entre 90: 10 y 15: 85.
- 35 5. Promotor de adhesión según la reivindicación 3 o 4, **caracterizado por el hecho de que** la cerámica de óxido es cerámica de óxido de circonio, óxido de aluminio o espinela y el material de revestimiento es cerámica de silicato, compuesto de revestimiento o plástico.
- 40 6. Equipo para la llevar a cabo el procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, compuesto por
- al menos un recipiente, que contiene un material de revestimiento,
  - al menos un recipiente con una mezcla de partículas de feldspato y cuarzo en la proporción de mezcla entre 95 :05 y 10: 90,
  - al menos un recipiente que contiene un dispersante en forma de agua,
  - instrumentos para la mezcla del promotor de adhesión y/o su aplicación, así como
  - instrucciones para el uso del equipo.