

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 715**

51 Int. Cl.:

C04B 41/85	(2006.01)	C04B 35/636	(2006.01)
A61K 6/02	(2006.01)	C04B 111/00	(2006.01)
C04B 35/486	(2006.01)	C04B 111/82	(2006.01)
A61C 13/08	(2006.01)	C04B 111/80	(2006.01)
C04B 41/00	(2006.01)		
C04B 41/50	(2006.01)		
C08K 5/098	(2006.01)		
A61K 6/00	(2006.01)		
C04B 35/634	(2006.01)		
C04B 35/626	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2013 PCT/CN2013/074962**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13170705**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2013 E 13791600 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2850043**

54 Título: **Solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia y método de uso de los mismos**

30 Prioridad:

15.05.2012 CN 201210149521
20.12.2012 CN 201210558349

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2020

73 Titular/es:

SHENZHEN UPCERA DENTAL TECHNOLOGY CO., LTD (100.0%)
5th Floor, Zhuyuan Building, No.5 Kehua Road, Nanshan District
Shenzhen, Guangdong 518057, CN

72 Inventor/es:

WANG, HONGJUAN;
YAN, QINGYUN;
HUANG, DONGBIN;
HE, LINGLING y
ZHENG, YANCHUN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 744 715 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

Solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia y método de uso de los mismos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una solución de coloración dental para materiales cerámicos dentales de circonia, donde los cationes en la solución de coloración son exclusivamente iones de metales de las tierras raras, y un método de uso de esta solución de coloración en el campo de la odontología.

Antecedentes técnicos

10 En la odontología protésica, la reproducción del color y la transmitancia son unos parámetros clave a la hora de determinar la propiedad de la prótesis y diente. Antes de la coloración, el color de materiales cerámicos de circonia *per se* es generalmente de blanco a marfil. Aunque tal color puede simular fácilmente el color del diente natural, esto no es suficiente para cumplir los requerimientos de color de la prótesis en el campo clínico. Los clientes quedan satisfechos, solo después de ajustar el color y la transmitancia de circonia *per se* para que sean similares a los del diente a reparar. Uno de los principios más importantes en la odontología protésica es obtener una combinación de la propiedades mecánicas y estéticas con la condición de que el tejido del diente pueda mantenerse en la medida de lo posible. Después de la coloración, si la corona dental basada en circonia puede mostrar un color y brillo similares a los del diente natural, el grosor de la porcelana de revestimiento puede reducirse o puede evitarse totalmente la porcelana de revestimiento en el proceso de preparación de la prótesis sin pérdida de la impresión estética, mientras tanto la cantidad del tejido retirado del diente puede reducirse, puede mantenerse más tejido del diente.

20 Hasta ahora, existen dos métodos principalmente para la coloración de las prótesis de circonia: un método es añadir el agente de coloración en el polvo de circonia, preparar un cuerpo en bruto coloreado a partir del polvo de circonia coloreado, y luego mecanizar y sinterizar, para obtener una prótesis que tiene un color similar al del diente natural. El otro método es formular una solución de coloración específica, sumergir la corona dental a base de circonia mecanizada y no coloreada en la solución de coloración durante un período determinado, por ejemplo, varios minutos, o pincelar la solución de coloración sobre la prótesis de circonia, y luego sinterizar para obtener una prótesis que tiene un color similar al del diente natural.

30 El documento WO2009/014903 (también publicado como CN 101778807 A) describe una solución de coloración para colorear materiales cerámicos dentales, comprendiendo la solución un disolvente y agentes de coloración. Los agentes de coloración contienen metales de las tierras raras y metales de transición o iones de los mismos. La concentración de los metales de las tierras raras o iones de los mismos en la solución es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 mol/litro de disolvente. La concentración de los metales de transición o iones de los mismos en la solución es de aproximadamente 0,00001 a aproximadamente 0,05 mol/litro de solución. En esta solicitud de patente, el material cerámico dental es coloreado por la solución de coloración de modo que se obtiene un color similar al del diente natural. Sin embargo, esta solicitud de patente no mencionó el ajuste de la transmitancia de materiales cerámicos.

35 El documento WO2004/110959 (también publicado como CN 1805913 A) describe una solución de coloración para colorear estructuras cerámicas, una estructura cerámica coloreada por la solución de coloración y un método para obtener una estructura cerámica uniformemente coloreada. La solución comprende disolventes, sales de metales y polietilenglicol que tienen un peso molecular Mn de 1000 a 200000, donde las sales de metales comprenden iones de metales de las tierras raras y de metales de transición. La solicitud también se centra en el ajuste del color de estructuras cerámicas, y no menciona el ajuste de la transmitancia de las estructuras cerámicas. El principal objeto de esta solicitud es evitar que los iones de metales se difundan desde el interior de las estructuras cerámicas a la superficie de las mismas usando el polietilenglicol que tiene un peso molecular Mn de 1000 a 200000.

45 El documento EP2500009 A1 describe una solución de coloración para un artículo de material cerámico dental, y la solución de coloración puede comprender un disolvente, un agente de coloración y opcionalmente aditivos, donde el agente de coloración es una combinación de iones praseodimio (Pr), iones erbio (Er) e iones manganeso (Mn) (véase el Ejemplo 3a). La solicitud se centraba en mejorar el brillo de un artículo de material cerámico y no mencionaba el ajuste de la transmitancia del mismo.

50 El simple ajuste de la prótesis de material cerámico dental para que sea similar a la del diente natural no puede hacer que la prótesis tenga efectos estéticos que simulan realmente el diente natural. Los autores de la presente invención encontraron que para conseguir el efecto estético de simular realmente el diente natural, además del color, también era necesario ajustar la transmitancia de las prótesis. Así, existe una necesidad de una prótesis dental de material cerámico que tenga efectos estéticos de simular realmente el diente natural. El documento CN102674888A describe una solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia, y la solución de coloración consiste en agentes de coloración, un disolvente y un aditivo. En los ejemplos, se describe un agente de coloración que comprende tres iones de metales de las tierras raras. La solución de coloración puede mejorar la uniformidad de la coloración y la transmitancia de los materiales cerámicos dentales de circonia. La presente invención proporciona adicionalmente una solución de coloración para materiales cerámicos dentales, que cuando se aplica a material cerámico dental de circonia, puede obtenerse un material cerámico dental de circonia que tiene buen color y transmitancia, y así pueden

conseguirse efectos estéticos que simulan realmente el diente natural.

Compendio de la invención

- La presente invención proporciona una solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia, donde la solución de coloración consiste en agentes de coloración, un disolvente y aditivos. Se describe, aunque no en el ámbito de la invención, que los agentes de coloración son una combinación de dos o más compuestos metálicos de las tierras raras, donde los compuestos metálicos de las tierras raras tienen iones de metales de las tierras raras seleccionados del grupo que consiste en iones praseodimio (Pr), iones erbio (Er), iones cerio (Ce), e iones neodimio (Nd). De acuerdo con la invención, los agentes de coloración consisten en sales solubles de los cuatro iones de metales de las tierras raras, de iones praseodimio (Pr), iones erbio (Er), iones cerio (Ce), e iones neodimio (Nd), y los aniones de las sales solubles son uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en cloruro, acetato, nitrato, tiocianato y sulfato. En la solución de coloración de la presente invención, los cationes son exclusivamente iones de metales de las tierras raras. Se describe, aunque no en el ámbito de la invención, que la relación molar de Pr:Er:Ce:Nd es 1:(10-50):(0-10):(0-25), preferiblemente la relación molar de Pr:Er:Ce:Nd = 1:(12-50):(1-10):(3-25). De acuerdo con la invención, la relación molar de Pr:Er:Ce:Nd = 1:(12-40):(1-10):(3-25).
- El disolvente no está limitado específicamente, con tal que este pueda disolver los agentes de coloración. Por ejemplo, pueden usarse como disolvente agua y alcoholes bien solos o combinados. Los alcoholes son preferiblemente los alcoholes de moléculas pequeñas que tienen solubilidad relativamente alta en agua, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, glicerol, y/o etilenglicol.
- Los aditivos son preferiblemente aditivos orgánicos que no dejan ningún residuo perjudicial después de sinterizar. Los aditivos están seleccionados del grupo que consiste en agentes tixotrópicos, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en glucosa, sacarosa, povidona, polietilén alcohol, y PEG(polietilenglicol)-600; y tensioactivo, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en éter de octilfenol de polioxietileno, éter de nonilfenol de polioxietileno, éter de alcohol graso superior de polioxietileno, éster de ácido graso de polioxietileno, polioxietileno amina.
- La concentración de los iones de metales de las tierras raras en las soluciones es de 0,05 a 3 mol/litro de disolvente. La cantidad de los aditivos es de 0 a 50% en peso, basado en el peso total de la solución de coloración.
- La presente invención también se refiere a un método para tratar un cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia con soluciones de coloración de la presente invención para producir materiales cerámicos dentales con simulación del color del diente, que comprende las siguientes etapas:
- etapa 1: preparar una solución de coloración de acuerdo con la presente invención y el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia;
- etapa 2: tratar el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia con la solución de coloración;
- etapa 3: secar el cuerpo presinterizado tratado del material cerámico de circonia;
- etapa 4: sinterizar el cuerpo presinterizado secado del material cerámico de circonia a alta temperatura.
- En una forma de realización, la solución de coloración se prepara, por ejemplo, disolviendo las sales solubles de los iones de metales de las tierras raras en un disolvente. La solución de la presente invención puede prepararse por cualquier método conocido en la técnica anterior. Durante la disolución, pueden usarse métodos convencionales, por ejemplo, agitación y calentamiento, para acelerar la disolución de las sales solubles.
- En lo sucesivo, "el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia" se refiere a cualquier cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia conocido en la técnica anterior, por ejemplo, el cuerpo de material cerámico de circonia presinterizado a una temperatura de 800 a 1200°C, tal como el cuerpo del material cerámico de circonia policristalina tetragonal (TZP), o el cuerpo de material cerámico de circonia tetragonal y cúbica mezclada. En la presente invención, no hay limitación específica a la composición y forma cristalina del cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia, con tal que se cumplan los requerimientos de resistencia para el material cerámico dental. Adicionalmente, el cuerpo en bruto del material cerámico de circonia también puede usarse directamente en la etapa 2 del método de la presente invención, si el cuerpo en bruto conformado del material cerámico de circonia puede mecanizarse apropiadamente y tratarse con la solución de coloración de la presente invención. El cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia normalmente tiene una porosidad de aproximadamente 40% a 70%, preferiblemente aproximadamente 50%.
- El cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia puede ser el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia después o antes del mecanizado. El cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia se mecaniza preferiblemente de acuerdo con los requerimientos para los dientes. Aquí, mecanizar significa mecanizar el cuerpo presinterizado de los materiales cerámicos hasta un blanco dental que se incrementa de acuerdo con la forma y tamaño deseados para los dientes, mediante métodos mecánicos, por ejemplo, corte y astillado, etc. Después de

sinterizar, puede obtenerse una prótesis dental que tiene la forma y tamaño deseados.

5 En la etapa 2, el método para tratar el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia puede ser cualquier método conocido en la técnica anterior, incluyendo, aunque sin quedar limitado a, sumergiendo el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia en la solución de coloración; o la aplicación por pincelado, pulverización o revestimiento por centrifugación de la solución de coloración sobre el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia; o aplicando la solución de coloración al cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia. Los métodos anteriores pueden usarse por separado o combinados.

10 La cantidad a aplicar de la solución de coloración de la presente invención sobre el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia no está limitada específicamente, y puede seleccionarse por un experto en la técnica de forma empírica, con tal que pueda obtenerse el color deseado.

15 En la etapa 3, el secado puede llevarse a cabo por cualquier método de secado conocido en la técnica anterior, por ejemplo, incluyendo, aunque sin quedar limitado a, secado a temperatura ambiente, secado por infrarrojos, liofilización, o secado en microondas, etc. El período de secado no está limitado específicamente, con tal que los disolventes puedan eliminarse de forma sustancial. Un experto en la técnica puede seleccionar un período de secado apropiado de forma empírica para diversos métodos de secado.

20 En la etapa 4, la temperatura para la sinterización a alta temperatura varía de 1300 a 1700°C, preferiblemente de 1480 a 1600°C. El período de calentamiento es preferiblemente de 0,5 a 3 h, más preferiblemente 2 h. El dispositivo de sinterización no está limitado de forma específica. Puede usarse cualquier dispositivo de sinterización conocido en la técnica, por ejemplo, horno eléctrico de caja, horno de tubo, horno empujador de placas refractarias etc. La atmósfera para la sinterización de la presente invención no está definida de forma específica, y puede usarse cualquier atmósfera que sea favorable para el desarrollo del color de los agentes de coloración, preferiblemente atmósfera ambiental.

25 Las prótesis cerámicas dentales obtenidas después de secar y sinterizar el cuerpo en bruto presinterizado del material cerámico de circonia tratado mediante la solución de coloración de la presente invención muestra efectos estéticos y apariencia similar a la del diente natural. Los autores de la invención encontraron sorprendentemente que, seleccionando de forma deliberada los compuestos de los elementos metálicos de las tierras raras específicos como agente de coloración, la presente invención puede obtener una prótesis de material cerámico dental que no solo tiene un color similar al del diente natural sino que también tiene una muy buena transmitancia, de modo que las prótesis de material cerámico dental en conjunto tienen los efectos estéticos de simular de forma real el diente natural.

30 Sin pretender quedar ligados por teoría alguna, los autores de la invención mantienen que, estos elementos metálicos de las tierras raras seleccionados deliberadamente tienen el diámetro de ion próximo al de los iones de circonio, así estos, especialmente los iones Pr, iones Er, iones Nd e iones Ce, preferiblemente los iones Pr y los iones Er, pueden penetrar en la red cristalina de circonia en lugar de mantenerse en los límites del cristal del material cerámico de circonia. Como resultado, puede mejorarse la transmitancia del material cerámico de circonia. Por el contrario, los metales de transición usados en la técnica anterior tienen un diámetro de ion sustancialmente distinto del diámetro de los iones de circonio, de modo que estos no pueden penetrar en la red cristalina de la circonia, y pueden solo mantenerse en los límites del cristal. Los iones de metales de transición mantenidos en los límites del cristal pueden dispersar la luz incidente fácilmente, de modo que la transmitancia del material cerámico disminuye. Además, debido a que los iones de metales de las tierras raras pueden penetrar en la red cristalina de la circonia, puede promoverse la transferencia de fases desde fase tetragonal a fase cúbica de la circonia. Puesto que la fase cúbica de circonia tiene una transmitancia mayor que la de la fase tetragonal, esto puede constituir otra razón por la cual la transmitancia de la circonia pueda mejorarse mediante iones de metales de las tierras raras.

40 Los autores de la invención encontraron de forma sorprendente que, la solución de coloración de la presente invención es estable durante un largo período sin añadir un agente estabilizador o un agente complejante. Sin quedar limitado por teoría alguna, la razón podría ser que es necesario un valor de pH comparativamente mayor para la hidrólisis de los iones de metales de las tierras raras, de modo que la estabilidad de la solución también puede mejorarse correspondientemente.

45 Adicionalmente, las prótesis de material cerámico de circonia tratadas por la solución de coloración de la presente invención muestran un color más uniforme. La razón podría ser que los iones de metales de las tierras raras tienen un diámetro relativamente grande, de modo que estos se difunden lentamente en la superficie del cuerpo cerámico junto con la evaporación del agua durante el secado después de penetrar en los materiales cerámicos de circonia presinterizados. Como resultado, los iones de metales de las tierras raras se mantuvieron uniformemente en los materiales cerámicos de circonia presinterizados, o se mantuvieron a una mayor profundidad de la superficie del cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia, de modo que las prótesis de material cerámico en conjunto muestran un color más uniforme.

55 Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la transmitancia de luz visible de las muestras obtenidas en el Ejemplo 6 de la presente invención y los Ejemplos comparativos 1 y 2, donde los diferentes cuerpos de material cerámico de circonia presinterizados se colorean con tres soluciones de coloración diferentes, después de sinterizar, todas las muestras presentan un color

sustancialmente igual.

La Figura 2 muestra la transmitancia de luz visible de las muestras obtenidas en el Ejemplo 6 de la presente invención y los Ejemplos comparativos 1 y 2, donde los mismos cuerpos de material cerámico de circonia presinterizados se colorean con tres soluciones de coloración diferentes, después de sinterizar, todas las muestras presentan un color sustancialmente igual.

Descripción detallada de las formas de realización

A continuación, se describirán con detalle algunas formas de realización específicas de la presente invención, con referencia a los ejemplos y figuras. Sin embargo, los ejemplos descritos son únicamente algunos ejemplos ilustrativos de la presente invención, no todos los ejemplos de la presente invención.

10 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó una solución de coloración que contenía $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, donde la concentración de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ fue 0,005 mol/litro, y la concentración de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ es 0,060 mol/litro. Se usó agua como disolvente. Se añade povidona a la solución acuosa en una concentración de 10% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er es 1:12.

15 Se preparó un cuerpo de material cerámico de circonia con una porosidad de 50% conformando un polvo 3Y-TZP mediante prensado isostático, y luego sinterizando a 1000°C durante 2 horas.

La solución de coloración preparada se pinceló sobre el cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia usando un pincel. La solución de coloración se pinceló 7 veces en total.

20 El cuerpo presinterizado revestido de material cerámico de circonia se secó por infrarrojos durante 20 minutos, y luego se sinterizó en un horno eléctrico de caja a una temperatura de 1600°C durante 1,5 hora. Se obtuvo una prótesis dental coloreada.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

25 Se preparó una solución de coloración, que contenía PrCl_3 de 0,009 mol/litro de disolvente, ErCl_3 de 0,153 mol/litro de disolvente, y NdCl_3 de 0,027 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió glucosa a la solución acuosa, como un aditivo, en una concentración de 30% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Nd es 1:17:3.

Se preparó un cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia como en el Ejemplo 1.

La solución de coloración se aplicó sobre el cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia con una esponja, hasta que la solución de coloración ya no podía permear más en el cuerpo en bruto coloreado.

30 El cuerpo revestido del material cerámico de circonia se liofilizó a -30°C durante 3 horas, luego se sinterizó en un horno eléctrico de caja a una temperatura de 1500°C durante 3 horas. Se obtuvo una prótesis dental coloreada de acuerdo con el presente ejemplo.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

35 Se preparó una solución de coloración, que contenía PrAc_3 de 0,015 mol/litro de disolvente, ErAc_3 de 0,252 mol/litro de disolvente, y NdAc_3 de 0,107 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió PEG-600 como un aditivo, con una concentración de 25% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Nd es 1:16,8:7,1.

Se preparó un cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia como en el Ejemplo 1. El cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia se sumergió en la solución de coloración durante 5 minutos.

40 El cuerpo sumergido del material cerámico de circonia se secó a temperatura durante 2 horas, luego se sinterizó en un horno eléctrico de caja a una temperatura de 1480°C durante 2 horas. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

45 Se preparó una solución de coloración, que contenía $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ de 0,018 mol/litro de disolvente, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ de 0,262 mol/litro de disolvente, y $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,092 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió sacarosa como aditivo, con una concentración de 20% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Nd es 1:14,6:5,1.

50 Se preparó un cuerpo en bruto presinterizado de material cerámico de circonia como en el Ejemplo 1, y luego se pinceló la solución de coloración preparada en el presente ejemplo 2 o 3 veces. A continuación se pulverizó adicionalmente la solución de coloración sobre el cuerpo en bruto hasta que el cuerpo de material cerámico de circonia

estaba saturado por la solución de coloración.

El cuerpo revestido de material cerámico de circonia presinterizado se secó mediante microondas durante 15 minutos, luego se sinterizó en un horno eléctrico de caja a una temperatura de 1700°C durante 0,5 horas. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo.

5 **Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)**

Se preparó una solución de coloración, que contenía PrCl_3 de 0,035 mol/litro de disolvente, ErCl_3 de 0,438 mol/litro de disolvente, y NdCl_3 de 0,211 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió PEG como un aditivo, con una concentración de 15% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Nd es 1:12,5:6,0.

10 A continuación, se llevaron a cabo las etapas expuestas en el Ejemplo 1. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo.

Ejemplo 6

15 Se preparó una solución de coloración, que contenía $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ de 0,40 mol/litro de disolvente, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 mol/litro de disolvente, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 mol/litro de disolvente, y $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,1 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió povidexrosa como un aditivo, con una concentración de 20% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Ce:Nd es 1:40:1:10.

A continuación, se llevaron a cabo las etapas expuestas en el Ejemplo 1. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo.

Ejemplo 7

20 Se preparó una solución de coloración, que contenía $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ de 0,30 mol/litro de disolvente, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 mol/litro de disolvente, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de 0,10 mol/litro de disolvente, y $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,10 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió povidexrosa como un aditivo, con una concentración de 20% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Ce:Nd es 1:30:10:10.

25 A continuación, se llevaron a cabo las etapas expuestas en el Ejemplo 1. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo.

Ejemplo 8

30 Se preparó una solución de coloración, que contenía $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ de 0,20 mol/litro de disolvente, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 mol/litro de disolvente, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de 0,05 mol/litro de disolvente, y $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,25 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó agua como disolvente. Se añadió povidexrosa como un aditivo, con una concentración de 20% en peso, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Pr:Er:Ce:Nd es 1:20:5:25.

A continuación, se llevaron a cabo las etapas expuestas en el Ejemplo 1. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo.

Ejemplos comparativos 1 y 2

35 Se repitieron las etapas del Ejemplo 1 con la excepción de que se usaron dos tipos de soluciones de coloración comerciales de Colour Liquid Prettau® Aquarell A3 de Zirkonzahn y 3M ESPE Lava™ Plus Shade A3, para obtener las muestras de los Ejemplos comparativos 1 y 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 3

40 Se preparó una solución de coloración, que contenía $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ de 1,230 mol/litro de disolvente, $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ de 0,635 mol/litro de disolvente, y $\text{Te}_2(\text{SO}_4)_3$ de 1,135 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó etilenglicol como disolvente. Se usó polietilén alcohol con una concentración de 30% en peso como aditivo, basado en el peso total de la solución. En esta solución, la relación molar de Ce:Gd:Te es 1,9:1:1,8.

A continuación, se llevaron a cabo las etapas expuestas en el Ejemplo 1. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo con el presente ejemplo comparativo.

Ejemplo comparativo 4

45 Se preparó una solución de coloración, que contenía CeCl_3 de 1,031 mol/litro de disolvente, EuCl_3 de 0,125 mol/litro de disolvente, y NdCl_3 de 1,335 mol/litro de disolvente como agentes de coloración. Se usó una mezcla 1:1 de etanol y agua como disolvente. Se usó PEG 1000 con una concentración de 15% en peso, basado en el peso total de la solución, como aditivo. En esta solución, la relación molar de Ce:Eu:Nd es 8,25:1:10,68.

A continuación, se llevaron a cabo las etapas expuestas en el Ejemplo 1. Se obtuvo una prótesis dental de acuerdo

con el presente ejemplo comparativo.

Tanto el color como la apariencia (por ejemplo, la transmitancia) de las prótesis dentales preparadas de acuerdo con los Ejemplos comparativos 3 y 4 fallaron en cumplir los requerimientos de la prótesis dental en aplicaciones clínicas.

Medida y evaluación

- 5 Se midieron la resistencia a la flexión de las muestras de los Ejemplos 1 a 8 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 mediante el método de flexión en tres puntos. El tamaño de las muestras es, anchura: (4±0,2) mm; grosor (1,2±0,2) mm, y longitud: por encima de 20 mm.

- 10 Método de medición: Se midió el tamaño de la sección transversal de cada muestra, con una precisión de ±0,01. La distancia entre puntos de apoyo se ajustó a 16 mm. Se colocó una muestra en el centro del punto de soporte del portapiezas, se aplicó una carga sobre la superficie de la muestra en dirección vertical al eje mayor de la muestra. La carga se aplicó mediante una máquina de ensayos con una velocidad de (1,0±0,5)mm/minuto hasta que se rompió la muestra. Se registró la carga a rotura.

Se calculó la resistencia a la flexión en tres puntos *M* de cada muestra de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$M = \frac{3WL}{2bd^2}$$

- 15 en donde:

M – Resistencia a la flexión, MPa;

W – la carga máxima en la muestra antes de rotura, N;

L – distancia entre puntos de apoyo, mm;

b – anchura de la muestra, mm;

- 20 *d* – grosor de la muestra, mm.

Para determinar la transmitancia de las muestras se usó un espectrofotómetro ultravioleta-visible Lambda 650, la longitud de onda varía en el intervalo de 380 a 780 nm. Se midieron las transmitancias en el espectro visible de las muestras de los Ejemplos 1 a 8 y los Ejemplos comparativos 1 a 4.

Tamaño de la muestra: diámetro por encima de 25mm y grosor de 1,0±0,01mm.

- 25 En la Tabla 1 siguiente se listan las resistencias a la flexión y las transmitancias medidas.

Tabla 1: Resistencias a la flexión en tres puntos y transmitancias de la muestra de circonia coloreada por las diferentes soluciones de coloración.

	Agentes de coloración (mol/l)	Disolvente	Aditivos (% en peso)	Resistencia a la flexión en tres puntos (MPa)	Transmitancia de luz visible (%)
Blanco	No	No	No	1371	42,93
Ejemplo 1	Pr(NO ₃) ₃ 0,005 Er(NO ₃) ₃ 0,060	Agua	Polidextrosa 10	1248	42,15
Ejemplo 2	PrCl ₃ 0,009 ErCl ₃ 0,153 NdCl ₃ 0,027	Agua	Glucosa 30	1157	40,88
Ejemplo 3	PrAc ₃ 0,015 ErAc ₃ 0,252 NdAc ₃ 0,107	Agua	PEG 600 25	1182	39,78
Ejemplo 4	Pr(NO ₃) ₃ 0,018 Er(NO ₃) ₃ 0,262 Nd(NO ₃) ₃ 0,092	Agua	Sacarosa 20	1139	39,50
Ejemplo 5	PrCl ₃ 0,035 ErCl ₃ 0,438 NdCl ₃ 0,211	Agua	PEG 15	1092	38,69
Ejemplo 6	Pr(NO ₃) ₃ 0,01 Ce(NO ₃) ₃ 0,01 Er(NO ₃) ₃ 0,4 Nd(NO ₃) ₃ 0,1	Agua	Polidextrosa 20	1289	38,50
Ejemplo 7	Er(NO ₃) ₃ 0,30 Pr(NO ₃) ₃ 0,01 Ce(NO ₃) ₃ 0,10 Nd(NO ₃) ₃ 0,10	Agua	Polidextrosa 20	1089	39,0
Ejemplo 8	Er(NO ₃) ₃ 0,20 Pr(NO ₃) ₃ 0,01 Ce(NO ₃) ₃ 0,05 Nd(NO ₃) ₃ 0,25	Agua	Polidextrosa 20	1154	39,4
Ejemplo comparativo 1	Colour Liquid Prettau® Aquarell A3 de Zirkonzahn			1135	26,8
Ejemplo comparativo 2	3M ESPE Lava™ Plus Shade A3			1131	30,1
Ejemplo comparativo 3	Ce ₂ (SO ₄) ₃ 1,230 Gd ₂ (SO ₄) ₃ 0,635 Te ₂ (SO ₄) ₃ 1,135	Etilenglicol	Polietilen alcohol 30	989	36,86
Ejemplo comparativo 4	CeCl ₃ 1,031 EuCl ₃ 0,125 NdCl ₃ 1,335	Agua, etanol	PEG 1000 15	953	35,94

Notas: Transmitancia a la luz visible = Transmitancia a la longitud de onda de 550nm×1,19;

5 La muestra blanca es la obtenida sometiendo la circonia presinterizada del ejemplo sin tratamiento por la solución de coloración al proceso de sinterización del Ejemplo 1.

Para evaluar la apariencia de las prótesis dentales obtenidas, se seleccionaron al azar 20 personas normales con buena visión en un abanico de 25 a 40 años. La apariencia de las prótesis dentales obtenida en los Ejemplos 1 a 8 y en los Ejemplos comparativos 1 a 4 se evaluó y se puntuó por estas personas. Las muestras se puntuaron de 0 a 5,

5 donde la muestra que tiene la apariencia más parecida al diente natural se puntúa como 5, y la muestra blanca se puntúa como 0. Las muestras que tienen apariencia intermedia se puntúan en consecuencia de acuerdo con el grado en que su apariencia es parecida a la del diente natural, donde, cuánto más se aproxima a la del diente natural, mayor es la puntuación dada. Todos los resultados dados por estas 20 personas se promediaron, y se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Puntuaciones de las apariencias de las muestras.

	Puntuación promedio		Puntuación promedio		Puntuación promedio
Ejemplo 1	4,5	Ejemplo 5	4,8	Ejemplo comparativo 1	3,9
Ejemplo 2	4,7	Ejemplo 6	4,9	Ejemplo comparativo 2	4,1
Ejemplo 3	4,65	Ejemplo 7	4,95	Ejemplo comparativo 3	3,5
Ejemplo 4	4,65	Ejemplo 8	4,85	Ejemplo comparativo 4	3,3

- 10 La Figura 1 muestra la comparación de la transmitancia de las muestras obtenidas usando líquido comercial Colour Liquid Prettau® Aquarell A3 de Zirkonzahn, 3M ESPE Lava™ Plus Shade A3, y la solución de coloración del Ejemplo 6 de la presente invención (Upzir A3). En la Figura 1, se usaron diferentes cuerpos presinterizados de material cerámico de circonia y los tres tipos de muestras de prótesis dentales obtenidas de los mismos mostraron un color sustancialmente igual. Después de análisis químicos, se demuestra que los dos tipos de soluciones comerciales contienen iones de metales de transición. Puede apreciarse de la Figura 1 que, se obtuvo la mayor transmitancia de luz visible usando la solución de coloración de acuerdo con el Ejemplo 6 de la presente invención.
- 15 La Figura 2 muestra que las muestras de las prótesis dentales, obtenidas tratando el cuerpo presinterizado de circonia, coronas dentales UPCERA ST, con la solución de coloración de la presente invención (Upzir A3) y el líquido Colour Liquid Prettau® Aquarell A3 de Zirkonzahn y soluciones de coloración 3M ESPE Lava™ Plus Shade A3, tienen un color similar. Puede apreciarse de la Figura 2 que, se obtuvo la mayor transmitancia de luz visible usando la solución de coloración de acuerdo con la presente invención.
- 20 Algunos ejemplos específicos se han descrito aquí antes. Estos ejemplos tienen el propósito de ilustrar claramente la presente invención, no de limitar el ámbito de protección de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia, consistiendo la solución de coloración en agentes de coloración, un disolvente, y un aditivo, o consistiendo en agentes de coloración y un disolvente,
- 5 en donde los agentes de coloración consisten en sales solubles de los cuatro iones de metales de las tierras raras de iones praseodimio (Pr), iones erbio (Er), iones cerio (Ce), e iones neodimio (Nd), y uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en cloruro, acetato, nitrato, tiocianato y sulfato,
- la concentración de los iones de metales de las tierras raras en la solución de coloración es 0,05-3 mol/litro de disolvente, y en la solución, la relación molar de iones Pr:iones Er:iones Ce:iones Nd es 1:(12-40):(1-10):(3-25);
- 10 el disolvente es uno seleccionado del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, glicerol, y etilenglicol, o mezcla de dos o más de los mismos, y
- el aditivo es uno seleccionado del grupo que consiste en agente tixotrópico y tensioactivo, y la cantidad del aditivo es 0-50% en peso, basado en el peso total de la solución de coloración.
2. La solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia según la reivindicación 1, caracterizada por que, el aditivo es un agente tixotrópico que incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en glucosa, sacarosa, polidextrosa, polietilenglicol y PEG-600.
- 15 3. La solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia según la reivindicación 1, caracterizada por que, el aditivo es un tensioactivo que incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en éter de octilfenol de polioxietileno, éter de nonilfenol de polioxietileno, éter de alcohol graso superior de polioxietileno, éster de ácido graso de polioxietileno, polioxietileno amina.
- 20 4. Un método de uso de la solución de coloración para materiales cerámicos dentales de circonia según la reivindicación 1, caracterizado por que, el método comprende las etapas de:
- etapa 1: preparar la solución de coloración y un cuerpo presinterizado de material cerámico de circonia;
- etapa 2: tratar el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia con la solución de coloración;
- etapa 3: secar el cuerpo presinterizado tratado del material cerámico de circonia;
- 25 etapa 4: sinterizar el cuerpo presinterizado secado del material cerámico de circonia a alta temperatura.
5. El método de la reivindicación 4, caracterizado por que, el tratamiento del cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia se lleva a cabo sumergiendo el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia en la solución de coloración; o pincelando, pulverizando o revistiendo por centrifugación la solución de coloración sobre el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia; o aplicando la solución de coloración sobre el cuerpo presinterizado del material cerámico de circonia por medio de una esponja, o cualquier combinación de los mismos.
- 30 6. El método de la reivindicación 4, caracterizado por que, el secado se lleva a cabo secando a temperatura ambiente, secando por infrarrojos, liofilizando o secando por microondas.
7. El método de la reivindicación 4, caracterizado por que, la temperatura de sinterización para sinterizar a alta temperatura varía de 1300 a 1700°C, preferiblemente de 1480 a 1600°C, y el período de sinterización varía de 0,5 a 3h, preferiblemente 2h.
- 35