

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 138**

51 Int. Cl.:

C03C 3/062 (2006.01)

C03C 3/064 (2006.01)

C03C 3/068 (2006.01)

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

C03C 4/00 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

C03C 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2014 E 14163680 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 2930156**

54 Título: **Utilización de vitrocerámica con una fase cristalina mixta de cuarzo como material dental**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2020

73 Titular/es:

**IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI**

72 Inventor/es:

**DITTMER, MARC;
HÖLAND, WOLFRAM;
SCHWEIGER, MARCEL;
RÜSSEL, CHRISTIAN y
BERNDT, SABRINA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 784 138 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

Utilización de vitrocerámica con una fase cristalina mixta de cuarzo como material dental

5 La invención se refiere a la utilización de vitrocerámica con una fase cristalina mixta de cuarzo como material dental y preferentemente para la fabricación de restauraciones dentales.

Las vitrocerámicas con una fase cristalina mixta de cuarzo son conocidas por el estado de la técnica.

10 El documento DE 25 07 131 describe vitrocerámicas especiales de aluminosilicato de magnesio con contenidos de ZrO_2 del 4 al 10% en peso. Los cuerpos fabricados a partir de las vitrocerámicas presentan una estructura heterogénea en que la estructura cristalina de la capa superficial difiere de la del interior de los cuerpos. La tensión de compresión superficial producida de esta forma tiene una influencia significativa sobre las propiedades mecánicas, por lo que un procesamiento mecánico de la capa superficial tendría como consecuencia un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas. Se ha podido comprobar la presencia de cristales mixtos de cuarzo beta en la capa superficial y cristales mixtos de cuarzo alfa en el interior de los cuerpos.

15 El documento US 3.205.079 describe cuerpos cerámicos semicristalinos que están constituidos esencialmente por MgO , Al_2O_3 y SiO_2 y también contienen ZrO_2 como agente formador de gérmenes. Estos pueden utilizarse para la fabricación de paredes de hornos, para el aislamiento de componentes eléctricos y para vajillas.

20 El documento US 3.873.329 describe objetos vitrocerámicos cuyos componentes principales son MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 y SiO_2 y que además contienen una combinación de TiO_2 y ZrO_2 como agente formador de gérmenes. Los objetos vitrocerámicos presentan α -cuarzo y safirina como las fases cristalinas principales. La tensión de compresión provocada por el intercambio iónico en las zonas cercanas a la superficie conduce a una mayor resistencia mecánica de los objetos vitrocerámicos.

25 El artículo de Marc Dittmer *et al.* en *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 1083-1088 describe la influencia de ZrO_2 como agente formador de gérmenes en el sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ y la conversión de fases cristalinas mixtas de cuarzo beta en fases cristalinas de cuarzo alfa, así como las concentraciones en volumen de las fases cristalinas.

30 El artículo de Marc Dittmer *et al.* en *Solid State Sciences* 13 (2011) 2146-2153 describe vitrocerámicas de $MgO/Al_2O_3/SiO_2/ZrO_2$ y la influencia de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio y óxido de circonio monoclinico sobre la formación de gérmenes, las fases cristalinas producidas y las propiedades mecánicas de las vitrocerámicas resultantes.

35 El documento US 6.627.565 describe vitrocerámicas de $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ con TiO_2 como agente formador de gérmenes, que presentan diferentes fases cristalinas, tales como, por ejemplo, fases cristalinas de cuarzo alfa, otras fases cristalinas basadas en cuarzo o enstatita, y debido a sus propiedades físicas son particularmente adecuadas para la fabricación de medios de almacenamiento.

40 El documento JP 2000/063144 divulga vidrios de aluminosilicato de magnesio para la fabricación de sustratos para medios de almacenamiento que presentan pequeñas cantidades del 0 al 10% en moles de ZrO_2 y grandes cantidades de B_2O_3 .

45 El documento GB 2 172 282 A describe vitrocerámicas de aluminosilicato de magnesio que, en vista del límite de solubilidad, pueden contener como máximo el 13,0% en peso de ZrO_2 . Las vitrocerámicas están previstas para aplicaciones microelectrónicas y en particular como recubrimiento para sustratos tales como, por ejemplo, aluminio y tienen, además de una alta resistencia, una constante dieléctrica adecuada en el intervalo de 7 a 10 y una alta resistencia eléctrica.

50 En la disertación de M. Dittmer "Gläser und Glaskeramiken im System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ mit ZrO_2 als Keimbildner", Universidad de Jena, 2011, se determinó que el límite de solubilidad de ZrO_2 en las vitrocerámicas de $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ descritas es del 12,7% en peso.

55 En el artículo de C. Rüssel y A. Gawronski publicado en Internet en <http://www.git-labor.de/forschung/materialien/zahnersatz-aus-hochfesten-glaskeramiken> se describe que las vitrocerámicas del sistema de vidrio de óxido de magnesio/óxido de aluminio/óxido de silicio (MAS) poseen buenas propiedades mecánicas después de un tratamiento de temperatura adecuado. Se describe además que el cuarzo se precipita como una fase cristalina mixta en estas vitrocerámicas. Como agente formador de gérmenes eficaz se menciona ZrO_2 en una concentración del 6% en moles.

60 En el artículo de M. Dittmer y C. Rüssel en *J. Biomed. Mater. Res. Parte B*: 100B: 463-470 (2012) se describen vitrocerámicas con una fase cristalina mixta de cuarzo beta o de cuarzo alfa como la fase cristalina principal, que contienen como máximo el 12,5% en peso de ZrO_2 . Se ha demostrado que el aumento en el contenido de ZrO_2 del

10,2 al 12,5% en peso de ZrO_2 generalmente conduce a una reducción en la resistencia a la flexión, independientemente de la temperatura a la que se realizó la formación de las vitrocerámicas a partir de los vidrios de partida correspondientes. En general, las resistencias logradas con estas vitrocerámicas y, además, la translucidez no son completamente satisfactorias para su utilización como material dental.

5 Por lo tanto, la invención tiene como objetivo proporcionar una vitrocerámica para su utilización como material dental que disponga de una combinación de alta resistencia y buena translucidez. La vitrocerámica debe poder procesarse de una forma sencilla para dar restauraciones dentales y, por lo tanto, ser excelente como material dental restaurador.

10 Este objetivo se alcanza utilizando vitrocerámica con una fase cristalina mixta de cuarzo como material dental según las reivindicaciones 1 a 13. El objetivo de la invención también se refiere a la utilización de un vidrio de partida según las reivindicaciones 14 a 18 como material dental.

15 La vitrocerámica con una fase cristalina mixta de cuarzo que se utiliza según la invención se caracteriza por que contiene los componentes siguientes

Componente	% en peso
SiO_2	del 37,0 al 50,0
Al_2O_3	del 25,0 al 39,0
MgO	del 5,0 al 15,0
ZrO_2	del 13,5 al 19,0

20 Esta vitrocerámica, en lo sucesivo también denominada "vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo", sorprendentemente muestra una combinación ventajosa de propiedades mecánicas y ópticas que son deseables para un material dental restaurador. También es sorprendente que se pueden incorporar en la misma las altas cantidades de ZrO_2 indicadas.

25 Con la expresión "fase cristalina mixta de cuarzo" se designa una fase cristalina de SiO_2 en la que están incorporados en la red de SiO_2 iones o átomos extraños en sitios intersticiales o en sitios de red. Estos iones o átomos extraños pueden ser, en particular, Al, así como Mg, Li y/o Zn. A este respecto, puede estar presente Al en el cristal mixto en la misma concentración molar que Zn y Mg tomados conjuntamente.

30 La vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención contiene en particular del 38,0 al 49,0% en peso y preferentemente del 38,5 al 48,0% en peso de SiO_2 .

Se prefiere adicionalmente que la vitrocerámica contenga del 26,0 al 38,0 y en particular del 27,0 al 37,0% en peso de Al_2O_3 .

35 Además, se prefiere una vitrocerámica que contiene del 6,0 al 14,0 y en particular del 7,0 al 13,5% en peso de MgO .

Se prefiere además una vitrocerámica que contiene del 14,0 al 18,0% en peso de ZrO_2 .

40 En una forma de realización preferida, la vitrocerámica que se utiliza según la invención contiene al menos uno y preferentemente todos los componentes siguientes en las cantidades indicadas:

Componente	% en peso
Li_2O	del 0 al 1,0
Na_2O	del 0 al 1,0
K_2O	del 0 al 1,0
CaO	del 0 al 2,5
SrO	del 0 al 4,0
ZnO	del 0 al 15,0, en particular del 0 al 8,0
B_2O_3	del 0 al 1,0,

45 Se prefiere además que los óxidos divalentes CaO , SrO , MgO y ZnO , así como mezclas de los mismos, estén contenidos en la vitrocerámica en una cantidad del 5,0 al 20,0% en peso.

La vitrocerámica que se utiliza según la invención puede contener además componentes adicionales que se seleccionan en particular de entre colorantes y agentes fluorescentes. Ejemplos de colorantes son óxidos de los elementos d y f, tales como, por ejemplo, CeO_2 .

50 Se prefiere además que la vitrocerámica que se utiliza según la invención contenga la fase cristalina mixta de cuarzo como fase cristalina principal.

Con la expresión "fase cristalina principal" se designa la fase cristalina que tiene la mayor proporción en peso de todas las fases cristalinas presentes en la vitrocerámica. A este respecto, la determinación de las cantidades de las fases cristalinas se realiza en particular con el procedimiento de Rietveld. Un procedimiento adecuado para el análisis cuantitativo de las fases cristalinas por medio del procedimiento Rietveld se describe, por ejemplo, en la disertación de M. Dittmer "Gläser und Glaskeramiken im System MgO-Al₂O₃-SiO₂ mit ZrO₂ als Keimbildner", Universidad de Jena, 2011.

La vitrocerámica que se utiliza según la invención también contiene preferentemente óxido de circonio, en particular óxido de circonio tetragonal y/o MgAl₂O₄ como fase cristalina.

También son posibles otras fases cristalinas, tales como, en particular, indialita/cordierita, safirina, mullita o cristobalita.

La fase cristalina mixta de cuarzo presente en la vitrocerámica que se utiliza según la invención está formada habitualmente por una fase cristalina mixta de cuarzo beta, una fase cristalina mixta de cuarzo alfa o una mezcla de estas fases cristalinas.

Por lo tanto, en una forma de realización, la vitrocerámica que se utiliza según la invención contiene una fase cristalina mixta de cuarzo beta, una fase cristalina mixta de cuarzo alfa o una mezcla de las mismas.

En una forma de realización preferida, la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo beta en una cantidad mayor que la fase cristalina mixta de cuarzo alfa y, en particular, la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo beta como la fase cristalina principal. La vitrocerámica de esta forma de realización también se denomina en adelante "vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta".

En otra forma de realización preferida, la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo alfa en una cantidad mayor que la fase cristalina mixta de cuarzo beta y, en particular, la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo alfa como la fase cristalina principal.

La vitrocerámica de esta forma de realización también se denomina en adelante "vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa".

La vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención se caracteriza por unas propiedades mecánicas y unas propiedades ópticas particularmente buenas, y se puede formar mediante tratamiento térmico de un vidrio de partida correspondiente, un vidrio de partida correspondiente con gérmenes o una vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta correspondiente. Por lo tanto, estos materiales pueden servir como precursores para la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención.

La vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención tiene una tenacidad a la rotura, medida como valor K_{IC} , de, en particular, al menos aproximadamente 1,5, preferentemente al menos aproximadamente 1,7 y de forma particularmente preferida al menos aproximadamente 1,9 MPa · m^{0,5}. Este valor se determinó con el procedimiento de Vicker y se calculó mediante las ecuaciones de Evans y Charles.

Además, la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención tiene una alta resistencia a la rotura biaxial de, en particular, al menos 350 MPa y preferentemente de al menos 500 MPa y hasta, en particular, 800 y preferentemente hasta 1000 MPa. La resistencia a la rotura biaxial se determinó según la norma ISO 6872 (2008).

Por el contrario, la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta que se utiliza según la invención se caracteriza en particular por propiedades mecánicas que permiten un procesamiento mecánico particularmente simple y rápido para, por ejemplo, dar a la vitrocerámica la forma de una restauración dental.

La vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención, en particular la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta que se utiliza según la invención o la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención, se puede producir mediante tratamiento térmico de precursores con una composición correspondiente. Estos precursores son un vidrio de partida con una composición correspondiente y un vidrio de partida con gérmenes con una composición correspondiente. El término "composición correspondiente" significa que estos precursores contienen los mismos componentes en las mismas cantidades que la vitrocerámica, calculándose los componentes como óxidos, como es habitual con los vidrios y las vitrocerámicas, con la excepción del flúor.

Por lo tanto, la invención también se refiere a la utilización de un vidrio de partida que contiene los componentes de la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención, como material dental.

Por lo tanto, el vidrio de partida que se utiliza según la invención contiene como componentes

Componente	% en peso
SiO ₂	del 37,0 al 50,0
Al ₂ O ₃	del 25,0 al 39,0
MgO	del 5,0 al 15,0
ZrO ₂	del 13,5 al 19,0.

Además, el vidrio de partida también puede contener otros componentes, tal como se ha indicado anteriormente para la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención. Todas estas formas de realización son preferidas para los componentes del vidrio de partida, indicándose también como preferidas para los componentes de la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención.

La invención también se refiere a la utilización de un vidrio de partida de este tipo que contiene gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo como material dental.

Mediante tratamiento térmico del vidrio de partida se puede producir en primer lugar el vidrio de partida con gérmenes, que a su vez se puede convertir en la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo mediante un tratamiento térmico adicional. A este respecto, mediante el tratamiento térmico del vidrio de partida o el vidrio de partida con gérmenes se puede producir en primer lugar la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta, y la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta se puede convertir en la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa mediante un tratamiento térmico adicional. También es posible formar la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa directamente mediante tratamiento térmico del vidrio de partida o el vidrio de partida con gérmenes.

La fabricación del vidrio de partida se lleva a cabo en particular fundiendo una mezcla de materiales de partida adecuados, por ejemplo, carbonatos y óxidos, a temperaturas de aproximadamente 1500 a 1700 °C durante 0,5 a 4 h. Para obtener un grado particularmente alto de homogeneidad, la masa fundida de vidrio obtenida se puede verter en agua para formar una frita de vidrio, y la frita obtenida se funde nuevamente.

La masa fundida puede verterse después en moldes, por ejemplo, moldes de acero o de grafito, para producir piezas en bruto del vidrio de partida, las denominadas piezas en bruto de vidrio sólido o piezas en bruto monolíticas. Por lo general, estas piezas en bruto monolíticas en primer lugar se relajan manteniéndolas a una temperatura de 750 a 850 °C durante 5 a 30 min y después enfriándolas lentamente a temperatura ambiente.

También es posible disponer la masa fundida en agua nuevamente para producir una frita. Esta frita, después de un molido y, opcionalmente, la adición de componentes adicionales, tales como colorantes y agentes fluorescentes, se puede prensar dando una pieza en bruto, una denominada pieza prensada de polvo.

Finalmente, el vidrio de partida también se puede procesar para dar un polvo.

A partir del vidrio de partida se puede producir mediante tratamiento térmico el vidrio de partida con gérmenes. Esto también se conoce como proceso de formación de gérmenes.

Por lo tanto, también se describe un procedimiento para producir el vidrio de partida con gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo, en el que

(a) el vidrio de partida se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 750 a 870 °C y en particular de 770 a 850 °C durante un periodo de, en particular, 5 a 120 min y preferentemente de 5 a 60 min.

A partir del vidrio de partida con gérmenes, mediante tratamiento térmico, se puede formar la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención.

Por lo tanto, también se divulga un procedimiento para producir la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo en el que el vidrio de partida, en particular el vidrio de partida con gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo, se somete a al menos un tratamiento térmico a una temperatura de 850 a 1200 °C.

El vidrio de partida o el vidrio de partida con gérmenes puede someterse al, al menos un, tratamiento térmico en forma de una pieza en bruto de vidrio sólido, una pieza prensada de polvo o en forma de polvo.

El, al menos un, tratamiento térmico que se lleva a cabo en el procedimiento descrito anteriormente también se puede realizar en el marco de una sinterización.

La fabricación de la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta que se utiliza según la invención y de la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención se realiza preferentemente por medio de determinados tratamientos térmicos, tal como se indica a continuación.

Por lo tanto, también se describe un procedimiento en el que

- (b) el vidrio de partida o el vidrio de partida con gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 850 a 1000 °C y en particular de 890 a 980 °C durante un periodo de 20 a 600 min, preferentemente de 30 a 180 min y de forma particularmente preferida de 30 a 90 min para formar la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta que se utiliza según la invención.

Por lo tanto, también se describe un procedimiento en el que

- (c) el vidrio de partida, el vidrio de partida con gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo o la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 1000 a 1200 °C y en particular 1050 a 1150 °C durante un periodo de, en particular, 10 a 240 min y preferentemente de 30 a 200 min para formar la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención.

Mediante la formación de gérmenes y la cristalización controlada del vidrio de partida descritas anteriormente puede formarse en función de la composición del vidrio de partida y del tratamiento térmico seleccionado para la cristalización controlada la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta que se utiliza según la invención o la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención.

Se supone que la fase cristalina mixta de cuarzo de la vitrocerámica que se utiliza según la invención se produce por medio de la incorporación de iones extraños en la red de SiO₂ y posiblemente el reemplazo de dos iones Si por dos iones Al y un ion Mg. Se supone además que, mediante cristalización de los vidrios de partida a temperaturas más bajas, en particular de 850 a 1000 °C se forma preferentemente la modificación a alta temperatura del cuarzo, y esta modificación es estable debido a la incorporación de iones extraños incluso a temperatura ambiente y no se transforma en la modificación a baja temperatura, como sería el caso con el cuarzo puro. Además, se supone que la cristalización a temperaturas más altas, en particular de 1000 a 1200 °C, conduce a un agotamiento en la fase cristalina mixta de cuarzo de iones extraños y, por lo tanto, la estabilización de la modificación a alta temperatura se reduce, por lo que a temperatura ambiente está presente la modificación a baja temperatura del cuarzo.

Las vitrocerámicas que se utilizan según la invención y los vidrios que se utilizan según la invención se encuentran, en particular, en forma de polvo o de piezas en bruto de cualquier forma y tamaño, por ejemplo, piezas en bruto monolíticas, tales como plaquitas, paralelepípedos o cilindros, o piezas prensadas de polvo. En estas formas, estos pueden convertirse fácilmente mediante un procesamiento adicional, por ejemplo, en restauraciones dentales. No obstante, también pueden encontrarse en forma de restauraciones dentales, tales como incrustaciones intracoronarias (del inglés, "inlays"), incrustaciones extracoronarias (del inglés, "onlays"), coronas, carillas, facetas o pilares.

A partir de las vitrocerámicas que se utilizan según la invención y los vidrios que se utilizan según la invención pueden fabricarse restauraciones dentales, tales como puentes, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas, carillas, facetas o pilares. Por lo tanto, la invención también se refiere a su utilización como material dental y, en particular, a su utilización para la fabricación de restauraciones dentales. A este respecto, se prefiere que a la vitrocerámica o al vidrio se les de la forma de la restauración dental deseada mediante procesamiento mecánico.

El procesamiento mecánico habitualmente se realiza mediante procesos de eliminación de material y, en particular, mediante fresado y/o rectificado. Se prefiere particularmente que el procesamiento mecánico se lleve a cabo como parte de un procedimiento CAD/CAM. Para el procesamiento mecánico pueden utilizarse el vidrio de partida que se utiliza según la invención, el vidrio de partida con gérmenes que se utiliza según la invención y la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención. A este respecto, los vidrios que se utilizan según la invención y las vitrocerámicas que se utilizan según la invención se utilizan en particular en forma de piezas en bruto, preferentemente piezas en bruto sólidas. Para el procesamiento mecánico se utiliza preferentemente vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta que se utiliza según la invención. La vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo que se utiliza según la invención también se puede utilizar en una forma que aún no se ha cristalizado completamente y que se produjo mediante tratamiento térmico a una temperatura más baja. Esto ofrece la ventaja de que es posible un procesamiento mecánico más sencillo y, por lo tanto, la utilización de aparatos más simples para el procesamiento mecánico. Después del procesamiento mecánico de dicho material parcialmente cristalizado, este se somete normalmente a un tratamiento térmico adicional para provocar una cristalización adicional de la fase cristalina mixta de cuarzo.

En general, después de la fabricación de la restauración dental conformada deseada, por ejemplo, mediante procesamiento mecánico, esta, en particular, se trata aun térmicamente para convertir los precursores utilizados, tales como vidrio de partida, vidrio de partida con gérmenes o vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta en vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa o para aumentar la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo alfa.

5 No obstante, las vitrocerámicas que se utilizan según la invención y los vidrios que se utilizan según la invención también son adecuados como material de recubrimiento de, por ejemplo, cerámica y vitrocerámica. Por lo tanto, la invención también se refiere a la utilización de los vidrios que se utilizan según la invención o las vitrocerámicas que se utilizan según la invención para el recubrimiento de, en particular, cerámicas y vitrocerámicas.

10 Por lo tanto, también se describe un procedimiento para recubrir cerámicas y vitrocerámicas en el que la vitrocerámica o los vidrios que se utilizan según la invención se aplican a la cerámica o la vitrocerámica y se exponen a una temperatura de al menos 950 °C.

15 Esto se puede realizar, en particular, mediante sinterización. Durante la sinterización, la vitrocerámica o el vidrio se aplican de la forma habitual, por ejemplo, en forma de polvo, al material que se va a recubrir, tal como cerámica o vitrocerámica, y posteriormente se sinterizan.

20 Se prefiere que después de que se haya completado el proceso de recubrimiento esté presente la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa que se utiliza según la invención, ya que dicha vitrocerámica tiene propiedades mecánicas y ópticas particularmente buenas.

25 Debido a las propiedades descritas anteriormente de las vitrocerámicas que se utilizan según la invención y los vidrios que se utilizan según la invención, estos son particularmente adecuados para su utilización en odontología. Por lo tanto, la invención también se refiere a la utilización de estas vitrocerámicas o de estos vidrios como material dental y, en particular, para producir restauraciones dentales o como material de recubrimiento para restauraciones dentales, tales como coronas, puentes y pilares.

30 La invención se explica con más detalle a continuación sobre la base de ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 14 - Composición y fases cristalinas

35 Se fabricaron un total de 14 vidrios y vitrocerámicas con la composición dada en la tabla I mediante la fusión de los vidrios de partida correspondientes y el posterior tratamiento térmico para la formación de gérmenes y la cristalización controladas.

40 Los tratamientos térmicos utilizados para la formación de gérmenes controlada y la cristalización controlada también se indican en la tabla I. A este respecto, significan:

T_N y t_N temperatura y tiempo aplicados para la formación de gérmenes.

45 T_C y t_C temperatura y tiempo aplicados para la cristalización de vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta

T_{FC} y t_{FC} temperatura y tiempo aplicados para la cristalización de vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa

50 Para este propósito, los vidrios de partida se fundieron en primer lugar a una escala de 100 a 200 g de materias primas convencionales a 1500 a 1700 °C, siendo posible una fusión muy buena sin la formación de burbujas o estrías. Al verter los vidrios de partida fundidos en agua, se produjeron fritas de vidrio, que después se fundieron por segunda vez a 1500 a 1700 °C durante 0,5 a 4 h para su homogeneización.

55 Las masas fundidas de los vidrios de partida se vertieron en moldes de grafito o acero para producir monolitos de vidrio. Estos monolitos de vidrio se relajaron y se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

Un primer tratamiento térmico de los vidrios de partida a una temperatura de 780 a 840 °C condujo a la formación de vidrios de partida con gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo.

60 Estos vidrios de partida que contienen gérmenes cristalizaron mediante un tratamiento térmico adicional a 1100 a 1130 °C para dar vitrocerámicas de cristal mixto de cuarzo alfa que contenían la fase cristalina mixta de cuarzo alfa como la fase cristalina principal, tal como se determinó mediante estudios de difracción de rayos X a temperatura ambiente.

65 En el caso de los ejemplos 7 y 8, el tratamiento térmico de los vidrios de partida que contienen gérmenes a una temperatura de solo 895 °C o, respectivamente, 950 °C condujo a la cristalización de la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta. Esta vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo beta se convirtió en la correspondiente vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa mediante un tratamiento térmico adicional a 1130 o, respectivamente, 1100 °C.

A los vidrios, los vidrios con gérmenes y las vitrocerámicas de cristal mixto de cuarzo beta producidas como precursores se les pudo dar mecánicamente de modo muy satisfactorio en un proceso CAD/CAM la forma de varias restauraciones dentales, que se proporcionaron con un revestimiento en caso necesario.

En la tabla I también se enumeran diferentes propiedades de la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa producida. Estas propiedades se determinaron de la forma establecida en los ejemplos detallados siguientes.

5 Algunos ejemplos se describen con más detalle a continuación.

Ejemplo 1

10 El vidrio con la composición según el ejemplo 1 se fundió a partir de las materias primas correspondientes a una temperatura de 1650 °C durante 2 horas y después se convirtió en una frita de vidrio vertiéndolo en agua. Después de secarla en una cabina de secado, la frita de vidrio se fundió nuevamente a 1650 °C durante 2 horas y después se vertió en moldes de grafito para producir monolitos de vidrio. Inmediatamente después de retirar los monolitos de vidrio calientes del molde, estos se relajaron durante 10 min a 810 °C y después se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

15 A los bloques de vidrio obtenidos se adhirieron soportes apropiados para permitir un procesamiento CAM utilizando máquinas de rectificación Sirona inLab. La rectificación se realizó con herramientas de rectificación recubiertas de diamante. A partir de los bloques se obtuvieron por rectificación plaquitas con un diámetro de aproximadamente 12 mm y un espesor de aproximadamente 2 mm.

20 La transformación de las plaquitas rectificadas en la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa se realizó utilizando un tratamiento térmico. A este respecto, las plaquitas se calentaron en un horno de mufla de la empresa Nabertherm a una temperatura de 1100 °C y, después de un tiempo de permanencia de 180 min, se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

25 Se rectificó una parte de las plaquitas antes de la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo alfa, es decir en estado de vidrio o en estado de cristal mixto de cuarzo beta, y otra parte después de la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo alfa con discos para rectificar de diamante a un espesor de aproximadamente 1,2 mm y se pulió a 0,5 µm. Después se determinó la resistencia biaxial según la norma ISO 6872 (2008) en las muestras producidas y preparadas de esta forma. Se obtuvieron resistencias promedio de 257 MPa para las muestras procesadas posteriormente y resistencias promedio de 849 MPa para las muestras procesadas antes de la cristalización.

30 La determinación del valor CR se realizó según la norma británica BS 5612 utilizando un espectrómetro CM-3700d (Konica-Minolta) y proporcionó un valor de 82,5. Además, se determinó del mismo modo el valor CR de la vitrocerámica C, que se describe en el artículo de M. Dittmer y C. Rüssel en J. Biomed. Mater. Res. Parte B: 100B: 463-470 (2012). El valor CR de esta vitrocerámica fue del 97,7%.

35 La determinación de la dureza Vickers y la tenacidad a la rotura K_{IC} se realizó sobre plaquitas con unas dimensiones aproximadas de 13 mm x 12 mm. Después de la cristalización, las muestras se rectificaron a un espesor de aproximadamente 2 mm y se pulieron hasta 0,5 µm. A continuación, se realizaron 6 impresiones por muestra con un tiempo de carga de 30 s, una carga de 2,5 kg o una fuerza F de 24,54 N. A continuación, se determinaron las longitudes de grietas según la impresión desde los puntos de esquina de la impresión hasta la punta de la grieta. A este respecto, se determinaron los valores siguientes:

45 Dureza Vickers: 10,4 GPa

Tenacidad a la rotura K_{IC} : 1,90 MPa · m^{1/2}

Ejemplo 4

50 El vidrio con la composición según el ejemplo 4 se fundió a partir de las materias primas correspondientes a una temperatura de 1600 °C durante 30 min y a 1610 °C durante 30 min y después se convirtió en una frita de vidrio vertiéndolo en agua. Después de secarla en una cabina de secado, la frita de vidrio se fundió de nuevo a 1630 °C durante 1 h y después se vertió en moldes de grafito para producir monolitos de vidrio. Inmediatamente después de retirar los monolitos de vidrio calientes del molde, estos se relajaron durante 10 min a 820 °C y después se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

55 A los bloques de vidrio obtenidos se adhirieron soportes apropiados para permitir un procesamiento CAM utilizando máquinas de rectificación Sirona inLab. La rectificación se realizó con herramientas de rectificación recubiertas de diamante. A partir de los bloques se obtuvieron por rectificación plaquitas con un diámetro de aproximadamente 12 mm y un espesor de aproximadamente 2 mm.

60 La transformación de las plaquitas rectificadas en la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa se realizó utilizando un tratamiento térmico. A este respecto, las plaquitas se calentaron en un horno de mufla de la empresa Nabertherm a una temperatura de 1100 °C y, después de un tiempo de permanencia de 180 minutos, se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

65

5 Se rectificó una parte de las plaquitas antes de la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo alfa, es decir en estado de vidrio o en estado de cristal mixto de cuarzo beta, y otra parte después de la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo alfa con discos para rectificar de diamante a un espesor de aproximadamente 1,2 mm y se pulió a 0,5 μm . Después se determinó la resistencia biaxial según la norma ISO 6872 (2008) en las muestras producidas y preparadas de esta forma. Se obtuvieron resistencias promedio de 393 MPa para las muestras procesadas posteriormente y resistencias promedio de 825 MPa para las muestras procesadas antes de la cristalización.

10 La determinación del valor CR se realizó según la norma británica BS 5612 utilizando un espectrómetro CM-3700d (Konica-Minolta) y proporcionó un valor de 63,0.

15 La determinación de la dureza Vickers y la tenacidad a la rotura K_{IC} se realizó sobre plaquitas con unas dimensiones aproximadas de 13 mm x 12 mm. Después de la cristalización, las muestras se rectificaron a un espesor de aproximadamente 2 mm y se pulieron hasta 0,5 μm . A continuación, se realizaron 6 impresiones por muestra con un tiempo de carga de 30 s, una carga de 2,5 kg o una fuerza F de 24,54 N. A continuación, se determinaron las longitudes de grietas según la impresión desde los puntos de esquina de la impresión hasta la punta de la grieta. A este respecto, se determinaron los valores siguientes:

20 Dureza Vickers: 10,3 GPa

Tenacidad a la rotura K_{IC} : 2,3 MPa · m^{1/2}

25 Ejemplo 8

El vidrio con la composición según el ejemplo 8 se fundió a partir de las materias primas correspondientes a una temperatura de 1650 °C durante 1 h y después se convirtió en una frita de vidrio vertiéndolo en agua. Después de secarla en una cabina de secado, la frita de vidrio se fundió de nuevo a 1650 °C durante 1 h y después se vertió en moldes de grafito para producir monolitos de vidrio. Inmediatamente después de retirar los monolitos de vidrio calientes de los moldes, estos se relajaron durante 10 min a 800 °C y después se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

35 Después de enfriar los bloques a temperatura ambiente, se calentaron en un horno Programat (Ivoclar Vivadent AG) a una temperatura de 950 °C y se mantuvieron durante 60 min para separar la fase cristalina mixta de cuarzo beta.

A los bloques de vitrocerámica obtenidos se adhirieron soportes apropiados para permitir un procesamiento CAM utilizando máquinas de rectificación Sirona inLab. La rectificación se realizó con herramientas de rectificación recubiertas de diamante. A partir de los bloques se obtuvieron por rectificación plaquitas con un diámetro de aproximadamente 12 mm y un espesor de aproximadamente 2 mm.

40 La transformación de las plaquitas rectificadas en la vitrocerámica de cristal mixto de cuarzo alfa se realizó utilizando un tratamiento térmico. Las plaquitas se calentaron a una temperatura de 1100 °C en un horno tipo Programat (Ivoclar Vivadent AG) y se enfriaron lentamente a temperatura ambiente después de un tiempo de permanencia de 60 min.

45 Las plaquitas se rectificaron a un espesor de aproximadamente 1,2 mm utilizando discos para rectificar de diamante y se pulieron hasta 0,5 μm . Después se determinó la resistencia biaxial según la norma ISO 6872 (2008) en las muestras producidas y preparadas de esta forma. Se encontraron resistencias promedio de 227 MPa.

50 La determinación del valor CR se realizó según la norma británica BS 5612 utilizando un espectrómetro CM-3700d (Konica-Minolta) y proporcionó un valor de 85,3.

En la tabla I siguiente significan:

55 cristal mixto de cuarzo beta: fase cristalina mixta de cuarzo beta

cristal mixto de cuarzo alfa: fase cristalina mixta de cuarzo alfa

t-ZrO₂: ZrO₂ tetragonal

60 MgAl₂O₄: espinela

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6
Composición	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
SiO ₂	43.4	42.7	39.2	41.1	38.5	43.2
Al ₂ O ₃	30.1	29.7	33.2	34.0	36.6	30
MgO	11.9	11.7	13.1	10.7	9.6	11.9
ZnO	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	14.6	15.9	14.5	14.2	15.3	14.5
Li ₂ O	-	-	-	-	-	0.4
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
T _g / °C	805	818	804	810	816	781
T _N / °C, t _N / min	810, 10	820, 10	810, 10	820, 10	840, 10	780, 10
T _C / °C, t _C / min	-	-	-	-	-	-
Fase cristalina principal RT-XRD	-	-	-	-	-	-
Otras fases cristalinas	-	-	-	-	-	-
T _{FC} / °C, t _{FC} / min	1100, 180	1100, 180	1100, 180	1100, 180	1100, 180	1100, 180
Fase cristalina principal RT-XRD	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa t-ZrO ₂	Cristal mixto de cuarzo alfa t-ZrO ₂	Cristal mixto de cuarzo alfa
Otras fases cristalinas	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄ , mullita	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄ , indialita
Valor CR	82.5	80.0	81.4	63.0	80.9	80.8
Dureza Vickers / GPa	10.4	-	10.4	10.3	-	-
K _{IC} / MPa m ^{1/2}	1.90	-	2.4	2.3	-	-
σ _B / MPa (procesamiento después de la cristalización)	257	-	360	393	-	335
σ _B / MPa (procesamiento antes de la cristalización)	849	-	785	825	-	513

ES 2 784 138 T3

	7	8	9	10	11	12
Composición	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
SiO ₂	43.2	43.2	41.7	42.6	41.5	42.8
Al ₂ O ₃	30.0	29.9	32.1	29.7	28.9	29.7
MgO	11.9	11.8	11.1	10.3	7.6	10.3
ZnO	-	-	-	3	7.7	-
ZrO ₂	14.5	14.5	14.2	14.4	14.3	15.2
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.4	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	0.6	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	2.0
B ₂ O ₃	-	-	0.9	-	-	-
T _g /°C	800	796	791	796	781	801
T _N / °C, t _N / min	800, 10	800, 10	800, 10	820, 10	800, 10	820, 10
T _C / °C, t _C / min	895, 60	950, 60	-	-	-	-
Fase cristalina principal RT-XRD	Cristal mixto de cuarzo beta	Cristal mixto de cuarzo beta	-	-	-	-
Otras fases cristalinas	t-ZrO ₂	t-ZrO ₂	-	-	-	-
T _{FC} / °C, t _{FC} / min	1130, 180	1100, 60	1100, 180	1100, 180	1100, 180	1100, 180
Fase cristalina principal RT-XRD	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa
Otras fases cristalinas	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄ , safirina, cristobalita, mulita	t-ZrO ₂ , Mg/ZnAl ₂ O ₄ (cristal mixto de espinela /gahnita)	t-ZrO ₂ , Mg/ZnAl ₂ O ₄ (cristal mixto de espinela /gahnita), cristobalita	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄ ,
Valor CR	81.1	85.3	86.8	76.9	67.4	72.2
Dureza Vickers / GPa	-	-	-	-	-	-
K _{IC} / MPa m ^{1/2}	-	-	-	-	-	-
σ _B / MPa (procesamiento después de la cristalización)	267	227	-	-	-	-
σ _B / MPa (procesamiento antes de la cristalización)	635	-	-	772	-	-

	13	14
Composición	% en peso	% en peso
SiO ₂	40.5	48.0
Al ₂ O ₃	31.6	27.2
MgO	10.4	10.7
ZnO	-	-
ZrO ₂	17.1	14.1
Li ₂ O	0.4	-
Na ₂ O	-	-
K ₂ O	-	-
CaO	-	-
B ₂ O ₃	-	-
T _g /°C	788	810
T _N /°C, t _N /min	810, 10	820, 10
T _C /°C, t _C /min	-	-
Fase cristalina principal RT-XRD	--	-
Otras fases cristalinas	-	-
T _{FC} /°C, t _{FC} /min	1100, 180	1100, 60
Fase cristalina principal RT-XRD	Cristal mixto de cuarzo alfa	Cristal mixto de cuarzo alfa
Otras fases cristalinas	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄ , safirina	t-ZrO ₂ , MgAl ₂ O ₄
Valor CR	90.7	86.7
Dureza Vickers / GPa	-	-
K _{IC} / MPa m ^{1/2}	-	-
σ _B / MPa (procesamiento después de la cristalización)	-	-
σ _B / MPa (procesamiento antes de la cristalización)	-	-

REIVINDICACIONES

1. Utilización de vitrocerámica con una fase cristalina mixta de cuarzo que contiene los componentes siguientes

Componente	% en peso
SiO ₂	del 37,0 al 50,0
Al ₂ O ₃	del 25,0 al 39,0
MgO	del 5,0 al 15,0
ZrO ₂	del 13,5 al 19,0

5 como material dental.

2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la vitrocerámica contiene del 38,0 al 49,0% en peso, en particular del 38,5 al 48,0% en peso, de SiO₂.

10 3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, en la que la vitrocerámica contiene del 26,0 al 38,0 y en particular, del 27,0 al 37,0% en peso de Al₂O₃.

15 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la vitrocerámica contiene del 6,0 al 14,0 y en particular, del 7,0 al 13,5% en peso de MgO.

5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la vitrocerámica contiene del 14,0 al 18,0% en peso de ZrO₂.

20 6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la vitrocerámica contiene por lo menos uno y preferentemente todos los siguientes componentes en las cantidades indicadas:

Componente	% en peso
Li ₂ O	del 0 al 1,0
Na ₂ O	del 0 al 1,0
K ₂ O	del 0 al 1,0
CaO	del 0 al 2,5
SrO	del 0 al 4,0
ZnO	del 0 al 15,0
B ₂ O ₃	del 0 al 1,0,

25 7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la vitrocerámica contiene la fase cristalina mixta de cuarzo como fase cristalina principal.

8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo beta, una fase cristalina mixta de cuarzo alfa o una mezcla de las mismas.

30 9. Utilización según la reivindicación 8, en la que la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo beta en una cantidad mayor que la fase cristalina mixta de cuarzo alfa y que en particular, contiene la fase cristalina mixta de cuarzo beta como fase cristalina principal.

35 10. Utilización según la reivindicación 8, en la que la vitrocerámica contiene una fase cristalina mixta de cuarzo alfa en una cantidad mayor que la fase cristalina mixta de cuarzo beta y que en particular, contiene la fase cristalina mixta de cuarzo alfa como fase cristalina principal.

40 11. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la vitrocerámica contiene óxido de circonio y en particular, óxido de circonio tetragonal como fase cristalina.

12. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la vitrocerámica está presente en forma de un polvo, de una pieza en bruto o de una restauración dental.

45 13. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de restauraciones dentales.

14. Utilización de un vidrio de partida, que contiene los componentes de la vitrocerámica tal como están definidos en una de las reivindicaciones 1 a 6 como material dental y en particular, para la fabricación de restauraciones dentales.

50 15. Utilización según la reivindicación 14, en la que el vidrio de partida contiene gérmenes para la cristalización de la fase cristalina mixta de cuarzo.

16. Utilización según la reivindicación 14 o 15, en la que el vidrio de partida está presente en forma de un polvo, de una pieza en bruto o de una restauración dental.

5 17. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 16, en la que se da a la vitrocerámica o al vidrio de partida mediante un procesamiento mecánico la forma de la restauración dental deseada, en particular un puente, una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria, una carilla, un pilar, una corona parcial, una corona o una faceta.

10 18. Utilización según una de las reivindicaciones 9, 11 a 13 o 15 a 17, en la que se da al vidrio de partida con gérmenes o a la vitrocerámica con una mayor cantidad de fase cristalina mixta de cuarzo beta tal como está definido en la reivindicación 9 la forma de la restauración dental deseada mediante un procesamiento mecánico, en particular en el marco de un procedimiento CAD/CAM.