

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 154**

51 Int. Cl.:

C03C 3/091 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
C03C 8/00 (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2020** **E 20170631 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 3733618**

54 Título: **Vitrocerámica de bajo punto de fusión**

30 Prioridad:

03.05.2019 EP 19172510

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2024

73 Titular/es:

VITA-ZAHNFABRIK H. RAUTER GMBH & CO. KG
(100.0%)
Spitalgasse 3
79713 Bad Säckingen, DE

72 Inventor/es:

GÖDIKER, BERIT y
HACKNER, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 990 154 T3

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

DESCRIPCIÓN

Vitrocerámica de bajo punto de fusión

La presente invención se refiere a una vitrocerámica para revestir una estructura de armazón dental, en donde la vitrocerámica se caracteriza por un alto contenido de B_2O_3 , a un proceso para su producción y a su uso en la producción de restauraciones dentales.

Las vitrocerámicas son materiales que se producen a partir de vidrio fundido mediante cristalización controlada. Por medio de tratamientos térmicos especiales, el vidrio se convierte en un estado cerámico en parte policristalino y en parte vítreo, lo que da como resultado un producto similar al vidrio cuyas propiedades difieren de las de los vidrios normales.

Las vitrocerámicas se utilizan en múltiples campos técnicos, siendo uno de los más conocidos las placas y utensilios de cocina del sector doméstico. Además de otras aplicaciones, por ejemplo como los reflectores de alto rendimiento para proyectores digitales, las vitrocerámicas también se utilizan como materiales en la producción de restauraciones dentales.

Por ejemplo, el documento DE 197 50 794 describe productos vitrocerámicos de disilicato de litio que pueden procesarse mediante deformación plástica bajo la acción de presión y calor o mediante mecanizado por arranque de virutas para formar productos dentales moldeados con alta resistencia.

Además de producir el cuerpo básico de la restauración dental, las vitrocerámicas también se pueden utilizar como materiales de revestimiento, que se utilizan para reproducir el diente natural basándose en una estructura de armazón. Esta aplicación requiere principalmente una buena unión entre el revestimiento y la estructura de armazón para garantizar una restauración dental estable y duradera. Por lo general, una unión estable se logra adaptando las propiedades del material de revestimiento, en particular con respecto a la dilatación térmica, a las del material de armazón.

El documento WO 2018/071408 describe una restauración dental con una estructura de armazón basada en una vitrocerámica de disilicato de litio o una cerámica basada en ZrO_2 que contiene al menos una capa de revestimiento, siendo la capa de revestimiento térmicamente compatible con la estructura de armazón.

El documento EP 2 405 883 describe una composición utilizable para unir un revestimiento dental a una estructura de soporte dental, comprendiendo la composición del 10 al 55 % en peso de agua y del 40 al 85 % en peso de un material vitrocerámico que comprende del 55 al 75 % en peso de óxido de silicio y del 8 al 22 % en peso de óxido de aluminio. La estructura de revestimiento se amplía proporcionalmente con respecto a un revestimiento sinterizado con un factor de aumento de 1,12 a 1,9 y presenta un coeficiente de dilatación térmica de $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ a $15,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

El documento EP 1 000 588 se refiere a una restauración dental cerámica que consiste en una cerámica base a base de una vitrocerámica que contiene leucita, que está revestida con una cerámica dental, comprendiendo la cerámica base del 40 al 95 % en peso de SiO_2 y del 5 al 25 % en peso de Al_2O_3 como componentes. La cerámica dental tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal $\alpha_{(20-500\text{ }^{\circ}C)}$ de $13,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ a $17,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ y la cerámica base tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal $\alpha_{(20-500\text{ }^{\circ}C)}$ de $12,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ a $15,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, siendo el coeficiente de dilatación térmica de la cerámica base $1,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ inferior al de la cerámica de revestimiento.

El documento DE 102010035545 A1 describe una cerámica de revestimiento para restauraciones dentales, consistiendo la cerámica de armazón en dióxido de circonio estabilizado con itrio. La cerámica de revestimiento se basa en disilicato de litio y no debe contener leucita, metasilicato de litio ni beta-espodumena. Según los ejemplos de realización, las cerámicas de revestimiento presentan un coeficiente de dilatación térmica de más de $9,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

El documento US 6.121.175 A describe vidrios de silicato alcalino y vitrocerámicas de apatita que contienen opacificantes, tales como ZnO y ZrO_2 . Sin embargo, las composiciones descritas no presentan una resistencia al choque térmico suficiente ni una translucidez adecuada y un coeficiente de dilatación térmica adecuado para poder revestir tanto materiales de alta temperatura, tales como dióxido de circonio, como cerámicas de bajo punto de fusión, tales como disilicato de litio y cerámica de silicato de litio estabilizada con óxido de circonio.

El documento EP 0 544 145 se refiere a un material cerámico dental para producir y reparar prótesis dentales de cerámica-metal y totalmente cerámicas con una temperatura de procesamiento inferior a $700\text{ }^{\circ}C$ y un coeficiente de dilatación térmica α de $13\text{--}14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ entre 20 y $500\text{ }^{\circ}C$, caracterizado por la siguiente composición: del 60 al 65 % en peso de SiO_2 ; del 8,5 al 11 % en peso de Al_2O_3 ; del 8 al 12 % en peso de K_2O ; del 10,5 al 12 % en peso de Na_2O ; del 0,7 al 2 % en peso de CaO ; del 0,6 a 2 % en peso de BaO ; del 0,5 al 2,5 % en peso de B_2O_3 ; del 0,1 al 0,6 % en peso de Sb_2O_3 ; del 0 al 0,5 % en peso de CeO_2 ; del 1,2 al 3,8 % en peso de TiO_2 ; del 0,8 al 1,4 % en peso de Li_2O y del 1,2 al 3,8 % en peso de F_2 .

El documento DE10340597 describe vitrocerámicas para aplicaciones dentales. U

Cuando se producen restauraciones dentales, la estructura de revestimiento se utiliza para ocultar la estructura de armazón y dar a la restauración el aspecto más natural posible para que se adapte discretamente al patrón dental existente. Para ello, la estructura de revestimiento se aplica a la estructura de armazón y, junto con ella, se somete a un tratamiento térmico que, por un lado, tiene por objeto garantizar una unión firme entre el armazón y la estructura de revestimiento y, por otro lado, sirve para ajustar las propiedades ópticas de la restauración dental. Aunque el comportamiento térmico de las vitrocerámicas descritas en el estado actual de la técnica está adaptado a los materiales de armazón convencionales, en la práctica es común que se formen grietas y roturas en la estructura de revestimiento como resultado del diferente comportamiento de dilatación térmica de los materiales utilizados, lo que hace que la restauración dental sea inutilizable.

Otra desventaja de las vitrocerámicas conocidas en el estado actual de la técnica anterior es su alto punto de reblandecimiento, lo que dificulta el procesamiento y requiere temperaturas correspondientemente altas durante el proceso de producción, lo que prolonga significativamente el tiempo requerido para completar la restauración dental. Otra desventaja de los materiales de revestimiento de alto punto de fusión anteriormente mencionados consiste en que su temperatura de cocción supera el punto de reblandecimiento de las vitrocerámicas utilizadas para formar la estructura de armazón, particularmente en los casos en que la estructura de armazón consiste en vitrocerámicas de silicato de litio. El punto de reblandecimiento de dichas vitrocerámicas está generalmente entre 780 y 840 °C, dependiendo de la composición. Por lo tanto, no es posible revestir armazones con este grupo de materiales, que ahora es muy utilizado en el mercado dental, ya que el armazón se deformaría al cocer el material de revestimiento. También hay problemas con los materiales de revestimiento de alto punto de fusión con materiales de armazón de ZrO₂. Aunque el punto de reblandecimiento del ZrO₂ es muy superior al punto de reblandecimiento de todos los materiales de revestimiento conocidos, en el sector dental se utilizan con frecuencia armazones de ZrO₂ presinterizados porosos, que se tiñen con líquidos colorantes para que coincidan lo mejor posible con el color de los dientes del paciente. Sin embargo, si estos armazones de ZrO₂ teñidos se calientan nuevamente a temperaturas superiores a 850 °C después de la sinterización de sellado, los componentes colorantes contenidos se oxidan parcialmente y, dependiendo de la composición del líquido colorante usado, puede haber desviaciones en la fidelidad del color.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una vitrocerámica para revestir una estructura de armazón que, por un lado, presente una buena procesabilidad y forme una unión estable con la estructura de armazón. Además, la vitrocerámica debe tener buenas propiedades ópticas que permitan reproducir la progresión natural del color de un diente.

Sorprendentemente, se ha descubierto que este objetivo se resuelve con una vitrocerámica que presenta un alto contenido de B₂O₃.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención consiste en una vitrocerámica para revestir una estructura de armazón dental tal como se define en la reivindicación independiente 1.

La vitrocerámica según la invención se caracteriza en particular por un punto de reblandecimiento comparativamente bajo, lo que permite un procesamiento respetuoso con el material, lo que es particularmente importante con respecto a la sensibilidad a la temperatura de los materiales utilizados para las estructuras de armazón. Sorprendentemente se ha descubierto que, gracias a la baja temperatura de procesamiento de la vitrocerámica asociada a la baja temperatura de reblandecimiento, se puede reducir la deformación, por lo demás habitual, de la estructura de armazón y se puede mejorar la unión entre la cerámica de revestimiento y la estructura de armazón. En el contexto de la presente invención se ha comprobado que resulta particularmente ventajoso que el punto de reblandecimiento de la vitrocerámica no supere los 800 °C. Por lo tanto, es preferible un modo de realización de la vitrocerámica según la invención en el que la vitrocerámica tenga un punto de reblandecimiento de menos de 790 °C, preferiblemente de menos de 780 °C, de forma particularmente preferible de 730 a 770 °C. El punto de reblandecimiento se puede determinar mediante microscopía de calentamiento, tal como se explica, por ejemplo, en la norma DIN 51730.

Las propiedades de la vitrocerámica según la invención están adaptadas en particular a las propiedades de los materiales utilizados para producir la estructura de armazón con el fin de garantizar una unión estable entre la estructura de armazón y la cerámica de revestimiento. Para ajustar, en particular, las propiedades térmicas de la vitrocerámica, ésta puede contener componentes adicionales.

En un modo de realización preferido, la vitrocerámica según la invención también contiene K₂O en una cantidad del 7 al 9 % en peso, basada en cada caso en el peso total de la vitrocerámica. La presencia de K₂O en las cantidades según la invención promueve la formación de cristales de leucita en las vitrocerámicas según la invención. La presencia de cristales de leucita en las vitrocerámicas según la invención mejora las propiedades físicas y la resistencia a los ácidos. Las vitrocerámicas presentan (K[AlSi₂O₆]). En otra configuración de la presente invención, la vitrocerámica presenta una fase cristalina que preferiblemente contiene leucita como constituyente principal.

En una configuración, la vitrocerámica contiene leucita en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso o del 1 al 4 % en peso. El contenido de leucita se puede determinar usando el método de Rietveld.

- 5 En otro modo de realización preferido, la vitrocerámica contiene Al_2O_3 en un intervalo del 3 al 11 % en peso, preferiblemente del 5 al 9 % en peso. El Al_2O_3 también promueve la conservación de los cristales de leucita en las vitrocerámicas según la invención.

La presencia de Na_2O también ha demostrado ser ventajosa. Por lo tanto, es preferible un modo de realización el que la vitrocerámica según la invención contenga Na_2O en una cantidad del 4 al 11 % en peso, preferiblemente del 5 al 7 % en peso, basada en cada caso en el peso total de la vitrocerámica.

- 10 La combinación de B_2O_3 y K_2O en las cantidades que han de ser utilizadas de acuerdo con la invención ha demostrado ser particularmente positiva para la consolidación estructural de la vitrocerámica.

- 15 A diferencia de otros óxidos alcalinos, la presencia de Li_2O en la vitrocerámica ha demostrado ser poco ventajosa, en particular con respecto a la unión con la estructura de armazón. La proporción de Li_2O en la vitrocerámica es, por lo tanto, inferior al 3 % en peso, preferiblemente inferior al 2 % en peso, de forma particularmente preferible del 0,1 al 1,5 % en peso, basada en cada caso en el peso total de la vitrocerámica. El bajo contenido de Li_2O también evita la formación de cristales de silicato de litio en las vitrocerámicas según la invención.

La presencia de cristales de silicato de litio en los cristales de vidrio según la invención debe mantenerse preferiblemente baja para no afectar negativamente a las propiedades física y químicamente ventajosas.

- 20 En otra configuración ventajosa de la presente invención, la cantidad de cristales de silicato de litio comprende menos del 1 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso y en especial menos del 0,01 % en peso, con respecto al peso total de la vitrocerámica. Es particularmente preferible una vitrocerámica que esté esencialmente libre de disilicato de litio y/o metasilicato de litio. En el sentido de la presente invención, "esencialmente libre" es una proporción de menos del 0,01 % en peso, pero preferiblemente completamente libre. La determinación de los cristales de silicato de litio en una vitrocerámica se puede determinar mediante el método de Rietveld.

- 25 En un modo de realización particularmente preferido, la vitrocerámica según la invención comprende los siguientes componentes:

- del 60 al 75 % en peso, preferiblemente del 65 al 70 % en peso de SiO_2 ;
- del 6 al 12 % en peso, preferiblemente del 7 al 10 % en peso de B_2O_3 ;
- del 6 al 12 % en peso, preferiblemente del 7 al 9 % en peso de K_2O ;
- 30 • del 3 al 11 % en peso, preferiblemente del 5 al 9 % en peso de Al_2O_3 ;
- del 4 al 11 % en peso, preferiblemente del 5 al 7 % en peso de Na_2O ;
- del 0 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 1,5 % en peso de Li_2O ,

en donde los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso total de la vitrocerámica.

- 35 Para mejorar la translucidez, se ha comprobado que resulta ventajoso que las vitrocerámicas según la invención contengan los componentes seleccionados entre el grupo que consiste en BeO , TiO_2 , ZnO , BaO , P_2O_5 , PbO , CaF_2 y NaF solo en pequeñas cantidades, preferiblemente por debajo del 1,5 % en peso, en particular por debajo del 1,0 % en peso y en especial por debajo del 0,5 % en peso o por debajo del 0,1 % en peso. También se prefieren las vitrocerámicas que están esencialmente libres de los componentes anteriormente mencionados.

- 40 En otro modo de realización preferida, la vitrocerámica según la invención comprende menos del 0,5 % en peso de ZnO , preferiblemente menos del 0,1 % en peso de ZnO , basado en cada caso en el peso total de la vitrocerámica. Es particularmente preferible un modo de realización de la presente invención en el que la vitrocerámica según la invención esté esencialmente libre de ZnO .

- 45 Otro modo de realización preferido es aquel en la que la vitrocerámica según la invención contiene menos del 15 % en peso de ZrO_2 , preferiblemente menos del 5 % en peso de ZrO_2 , de forma particularmente preferible menos del 1 % en peso de ZrO_2 , basado en cada caso en el peso total de la vitrocerámica. Es particularmente preferible un modo de realización de la presente invención en el que la vitrocerámica según la invención esté esencialmente libre de ZrO_2 .

- 50 En otro modo de realización preferido, la vitrocerámica según la invención comprende menos del 0,5 % en peso de BaO , preferiblemente menos del 0,1 % en peso de BaO , basado en cada caso en el peso total de la vitrocerámica. Es particularmente preferible un modo de realización de la presente invención en el que la vitrocerámica según la invención esté esencialmente libre de BaO .

En otra configuración de la presente invención, la suma de los constituyentes que consisten en BaO y ZnO es inferior al 1,0 % en peso, preferiblemente inferior al 0,5 % en peso y, en particular, inferior al 0,1 % en peso, basándose los datos de peso en cada caso en el peso total de la vitrocerámica.

5 El experto en el campo de la vitrocerámica es consciente de que especificar los componentes de la vitrocerámica en forma de sus óxidos es un método común para describir una vitrocerámica. Sin embargo, en este punto debe aclararse que la vitrocerámica según la invención se obtiene preferiblemente a partir de una mezcla de partida que contiene los componentes de la vitrocerámica en forma de sus óxidos.

En una configuración preferida de la presente invención, la vitrocerámica según la invención presenta una translucidez superior al 75 %, en particular superior al 80 %.

10 Para determinar la translucidez se troquelaron plaquitas (1,5 g, diámetro >14 mm) de polvo cerámico y se cocieron en un horno dental como prueba. A continuación, las plaquitas se lijaron hasta un grosor final de $1,00 \pm 0,01$ mm y se pulieron hasta obtener un alto brillo en ambos lados. La medición se llevó a cabo con un fotospectrómetro comercial en la zona visible del espectro de luz (360 a 740 nm).

15 La vitrocerámica según la invención se caracteriza por el hecho de que forma una unión estable con la estructura de armazón y, por lo tanto, evita que se rompa o se dañe bajo carga, por ejemplo, durante el proceso de masticación, incluso con espesores de revestimiento bajos. Esta combinación ventajosa se consigue, en particular, adaptando el coeficiente de dilatación térmica WAK de la vitrocerámica al material de la estructura de armazón. El WAC de la vitrocerámica según la invención nunca debe superar el WAC del armazón. Se ha comprobado que resulta particularmente ventajoso que el WAC de la vitrocerámica según la invención sea de $0,1$ a $2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ por debajo del WAC de la estructura de armazón. Por lo tanto, es preferible un modo de realización en el que la vitrocerámica tenga un coeficiente de dilatación térmica WAK inferior a $9,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, preferiblemente de $9,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ o inferior, de forma particularmente preferible de $8,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a $9,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ o de $8,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a $9,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, determinado mediante dilatómetro. El coeficiente de dilatación térmica se determinó a una temperatura inferior a 800°C , en particular en el intervalo de 100 a 400°C .

25 La vitrocerámica según la invención también se caracteriza por una alta resistencia química, lo que la hace particularmente adecuada para su uso en el sector dental. Sorprendentemente se ha descubierto que, a pesar del alto contenido de B_2O_3 , la vitrocerámica según la invención presenta una baja solubilidad, particularmente en ambientes ácidos. Por lo tanto, es preferible un modo de realización en el que la vitrocerámica según la invención presente una solubilidad inferior a $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, preferiblemente inferior a $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, de forma particularmente preferible de 1 a $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. La solubilidad se puede determinar, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN ISO 6872.

30 La vitrocerámica se proporciona preferiblemente en forma de un polvo que se procesa con la ayuda de un medio líquido para formar una pasta, que luego se aplica sobre la estructura de armazón. Sorprendentemente se ha comprobado que la adhesión de unión entre la vitrocerámica y la estructura de armazón se puede aumentar cuando la vitrocerámica se usa en forma de un polvo con una distribución de tamaño de partícula seleccionada. Por lo tanto, es preferible un modo de realización en el que la vitrocerámica esté en forma de un polvo que presente una distribución de tamaño de partícula D50 de 15 a $35 \mu\text{m}$, preferiblemente de 20 a $25 \mu\text{m}$, determinada por medio de un granulómetro láser. Además, la vitrocerámica según la invención en forma de polvo presenta preferiblemente una distribución de tamaño de partícula D90 de 50 a $80 \mu\text{m}$, preferiblemente de 60 a $75 \mu\text{m}$, determinada por medio de un granulómetro láser. En un modo de realización preferido, la vitrocerámica según la invención en forma de polvo presenta una distribución de tamaño de partícula D10 de 2 a $10 \mu\text{m}$, preferiblemente de 3 a $5 \mu\text{m}$, determinada por medio de un granulómetro láser.

35 En particular, el ajuste de la distribución de tamaño de partícula de la vitrocerámica según la invención ha demostrado ser un factor importante en la formación de una unión estable entre la estructura de armazón y la vitrocerámica. La distribución de tamaño de partícula se puede lograr, por ejemplo, sometiendo la vitrocerámica a varios procesos de molienda y fusión durante su producción. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para producir la vitrocerámica según la invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) producir un vidrio de partida fundiendo los componentes de base y enfriando la masa fundida en agua;
- b) moler el vidrio de la etapa a) para obtener un polvo;
- c) prensar el polvo de la etapa b) para obtener una pieza en bruto;
- 50 d) tratar térmicamente la pieza en bruto para obtener una vitrocerámica; y
- e) moler la pieza en bruto de la etapa d) para obtener un polvo.

El vidrio de la etapa a) del procedimiento según la invención se produce preferiblemente a partir de una mezcla de partida que contiene los componentes de la vitrocerámica en forma de sus óxidos.

En una configuración preferida de la presente invención, el vidrio de partida se produce en dos etapas en la etapa a). Para ello, en la etapa a-i), se prepara primero un polvo de frita parcial de leucita que es adecuado para formar cristales de leucita. El polvo de frita parcial de leucita se produce preferiblemente fundiendo los componentes básicos para la frita parcial de leucita y enfriando a continuación en agua y, en caso dado, moliendo la frita parcial de leucita así obtenida. El polvo de frita parcial de leucita presenta preferiblemente la siguiente composición:

- del 50 al 60 % en peso, preferiblemente del 52 al 58 % en peso de SiO_2 ;
- del 12 al 18 % en peso, preferiblemente del 13 al 17 % en peso de K_2O ;
- del 12 al 18 % en peso, preferiblemente del 13 al 17 % en peso de Al_2O_3 ;
- opcionalmente del 4 al 10 % en peso, preferiblemente del 5 al 9 % en peso de Na_2O ;
- opcionalmente del 1,5 al 6 % en peso, preferiblemente del 2 al 5 % en peso de B_2O_3 ;
- opcionalmente del 0,5 al 3 % en peso, preferiblemente del 1,0 al 2,5 % en peso de CaO ; y
- opcionalmente del 0 al 2 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 1,6 % en peso de Li_2O .

En una etapa a-ii), también se produce polvo de frita parcial de vidrio, que es amorfo. El polvo de frita parcial de vidrio se produce preferiblemente fundiendo los componentes básicos para la frita parcial de vidrio y enfriando a continuación en agua y, en caso dado, moliendo la frita parcial de vidrio así obtenida. La composición de la frita parcial de vidrio se selecciona de modo que, cuando se mezcla con la frita parcial de leucita de la etapa a-i), dé como resultado la composición de la vitrocerámica según la invención. El polvo de frita parcial de vidrio presenta preferiblemente la siguiente composición:

- del 65 al 80 % en peso, preferiblemente del 68 al 75 % en peso de SiO_2 ;
- del 4 al 10 % en peso, preferiblemente del 5 al 9 % en peso de K_2O ;
- del 2 al 10 % en peso, preferiblemente del 3 al 9 % en peso de Al_2O_3 ;
- opcionalmente del 4 al 10 % en peso, preferiblemente del 5 al 8 % en peso de Na_2O ;
- opcionalmente del 5 al 12 % en peso, preferiblemente del 6,5 al 10 % en peso de B_2O_3 ;
- opcionalmente del 0,5 al 3 % en peso, preferiblemente del 1,0 al 2,5 % en peso de CaO ; y
- opcionalmente del 0 al 2 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 1,6 % en peso de Li_2O .

Los polvos obtenidos de la etapa a-i) y la etapa a-ii) se pueden mezclar después en una proporción de mezcla adecuada. La relación de mezcla entre el polvo de frita parcial de leucita y el polvo de frita parcial de vidrio se selecciona de modo que se obtengan las composiciones de la vitrocerámica según la invención. La relación en peso entre el polvo de frita parcial de leucita y el polvo de frita parcial de vidrio es normalmente de 1:20 a 1:1, preferiblemente de 1:10 a 1:2.

A continuación, las mezclas en polvo se procesan adicionalmente en las etapas c) a e). Como resultado del tratamiento térmico en la etapa d), se forman preferiblemente cristales de leucita.

El tratamiento térmico para formar la vitrocerámica en la etapa d) del procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 800 a 900 °C, preferiblemente de 820 a 880 °C, de forma particularmente preferible de 830 a 850 °C.

La vitrocerámica según la invención es particularmente adecuada para producir estructuras de revestimiento que se aplican sobre estructuras de armazón con el fin de obtener una restauración dental. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención consiste en el uso de la vitrocerámica según la invención para revestir una estructura de armazón, preferiblemente una estructura de armazón cerámica basada en disilicato de litio o ZrO_2 .

Para lograr una unión estable entre la estructura de revestimiento y la estructura de armazón, se ha comprobado que resulta ventajoso que la estructura de revestimiento y la estructura de armazón presenten un coeficiente de dilatación térmica similar. Por lo tanto, es preferible un modo de realización en el que la diferencia entre el coeficiente de dilatación térmica de la estructura de revestimiento WAK_{VK} y el coeficiente de dilatación térmica de la estructura de armazón WAK_{G} no sea superior a $2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, preferiblemente que sea inferior a $1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, de forma especialmente preferible inferior a $1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, teniendo la estructura de armazón un WAK más alto que la estructura de revestimiento y siendo determinable el coeficiente de dilatación térmica en cada caso por medio de dilatómetro.

Otro objeto de la presente invención consiste en una restauración dental que comprende una estructura de armazón y una estructura de revestimiento, siendo la estructura de revestimiento una vitrocerámica de acuerdo con la presente invención. La estructura de armazón consiste preferiblemente en una estructura de armazón cerámica basada en

disilicato de litio o ZrO₂. La estructura de armazón puede estar configurada de tal manera que imite la progresión natural del color de un diente. De esta manera se evita una coloración complicada de la estructura de revestimiento. La estructura de armazón se puede teñir, por ejemplo, introduciendo óxidos colorantes o utilizando soluciones colorantes. Sorprendentemente, aquí se ha demostrado que las propiedades ópticas del armazón no se ven afectadas por la cocción de la estructura de revestimiento. Por lo tanto, es preferible un modo de realización en el que la estructura de armazón tenga una progresión de color. Alternativamente, es preferible un modo de realización en el que la estructura del armazón esté teñida.

Sorprendentemente se ha descubierto que, con la ayuda de la vitrocerámica según la invención, se puede lograr una unión estable entre la estructura de revestimiento y la estructura de armazón incluso con espesores bajos de la estructura de revestimiento. Por lo tanto, es preferible un modo de realización en el que el grosor de la estructura de revestimiento sea de 0,2 a 3 mm, preferiblemente de 0,5 a 1,5 mm.

Para lograr estos bajos espesores, se ha comprobado que resulta ventajoso aplicar la estructura de revestimiento en forma de pasta sobre la estructura de armazón. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención consiste en una pasta que comprende un medio líquido y la vitrocerámica según la invención. El medio líquido es preferiblemente agua, que en caso dado puede contener componentes adicionales.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para producir una restauración dental, en el que se aplica una vitrocerámica según la presente invención o una pasta según la presente invención sobre una estructura de armazón. En un modo de realización preferido, la estructura de armazón consiste en una estructura de armazón cerámica, en particular basada en disilicato de litio o ZrO₂.

La presente invención se explica con más detalle usando los siguientes ejemplos, que de ninguna manera deben entenderse como limitantes del concepto de la invención.

La Figura 1 muestra una imagen REM de una vitrocerámica según la invención conforme a la sección de ejemplo II. La vitrocerámica se trató con HF al 5 % durante 90 s. Las áreas grabadas muestran las posiciones en las que estaba presente la leucita.

Ejemplos:

Sección de ejemplo I:

La vitrocerámica según la invención se aplicó como material de revestimiento sobre varias estructuras de armazón y se probó la resistencia al choque térmico de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9693-2:2016-07. Para este propósito, las estructuras de armazón revestidas se calentaron alternativamente en el horno y luego se enfriaron en agua helada, aumentando la temperatura del horno en 15 °C después de cada enfriamiento. El tiempo de mantenimiento en el horno fue de 30 minutos en cada caso y las muestras de ensayo se examinaron para detectar grietas y roturas después de cada enfriamiento. Los resultados se resumen en las siguientes tablas.

Las vitrocerámicas según la invención presentaban un contenido de B₂O₃ del 8 % en peso. Como comparación se utilizaron vitrocerámicas convencionales con una proporción de B₂O₃ del 1 % en peso (véase 1) o del 5 % en peso (véase 2).

Tabla 1: Resistencia al choque térmico (DIN EN ISO 9693-2:2016-07) sobre disilicato de litio como material de armazón

	Vitrocerámica según la invención	Véase 1	Véase 2
Roturas a 105 °C	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Roturas a 120 °C	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Roturas a 135 °C	Ninguna	Ninguna	Sí
Roturas a 150 °C	Ninguna	Ninguna	Sí
Roturas a 165 °C	Ninguna	Sí	Sí
Muestras de ensayo intactas	7/7	5/7	0/7

Tabla 2: Resistencia al choque térmico de armazones de ZrOz

	Vitrocerámica según la invención	Véase 1	Véase 2
Roturas a 105 °C	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Roturas a 120 °C	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Roturas a 135 °C	Ninguna	Sí	Sí
Roturas a 150 °C	Ninguna	Ninguna	Sí
Roturas a 165 °C	Sí	Sí	-
Muestras de ensayo intactas	5/7	1/7	0/7

Además, la adhesión de unión de los materiales de revestimiento con los materiales de armazón a base de ZrOz se determinó mediante la prueba de inicio de desprendimiento/agrietamiento (DIN EN ISO 9693-2:2016-07). Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3:

	Media [MPa]	Desviación estándar [MPa]
Vitrocerámica según la invención	45,5	5,9
Véase 1	32,4	6,3
Véase 2	36,8	4,8

Como puede verse en la tabla, la vitrocerámica según la invención presenta una excelente adhesión de unión. El punto de reblandecimiento de la vitrocerámica según la invención se determinó a 762 °C mediante microscopía de calentamiento.

Sección de ejemplo II:

Las composiciones ejemplares MU/034/18, MU/035/18 y MU/036/18 consisten en fritas finales que están compuestas en cada caso por 2 fritas parciales. Una frita parcial es en cada caso una frita de leucita con un WAK alto. Tras el tratamiento térmico, los cristales de leucita cristalizan en la frita de leucita. La otra frita parcial es en cada caso una frita de vidrio, con un WAK bajo. Incluso después del tratamiento térmico, la frita de vidrio permanece amorfa y no forma cristales.

La frita de vidrio y la frita de leucita se mezclan en una proporción en la que, después del tratamiento térmico, cristaliza una cierta proporción de leucita, lo que a su vez establece el WAK deseado de la frita final.

Las fritas finales se producen mezclando, fundiendo y a continuación enfriando en agua, en cada caso independientemente entre sí, los componentes de la frita de vidrio y la frita de leucita. Cada polvo enfriado se muele hasta convertirlo en polvo. Los polvos de frita parciales de frita de leucita y frita de vidrio así obtenidos se mezclan luego en los % en peso que se muestran en la Tabla 4. La mezcla en polvo se prensa a continuación hasta obtener una pieza en bruto y la pieza en bruto se somete a un tratamiento térmico para obtener la vitrocerámica. Durante el tratamiento térmico se forman cristales de leucita. La pieza en bruto tratada térmicamente se muele a continuación para obtener el polvo de frita final.

Las siguientes 3 fritas finales y 4 fritas parciales se describen a continuación y se registran en esta tabla:

Tabla 4

Fritas finales	Fritas parciales	
	Fritas de leucita (y su proporción en % en peso)	Frita de vidrio (y su proporción en % en peso)
MU/034/18	SD (27,5 %)	HAK109 (77,5 %)
MU/035/18	HAK105 (10 %)	HAK108 (90 %)
MU/036/18	HAK105 (22,5 %)	HAK109 (77,5 %)

Composición química:

Se determinó la composición química de todos los ejemplos. Las proporciones de los siguientes óxidos se determinaron mediante fluorescencia de rayos X: SiO₂, MgO, Na₂O, Fe₂O₃, MnO, TiO₂, P₂O₅, CaO, K₂O, Al₂O₃, BaO, ZnO, ZrO₂, SnO₂, Cr₂O₃, CoO, NiO, Sb₂O₃, La₂O₃, CeO₂. Las proporciones de los siguientes óxidos se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica después de digestión con KOH: B₂O₃, Li₂O. La pérdida por calcinación se determinó de acuerdo con la Sección 9 de la norma DIN EN ISO 26845:2008-06 (1050 ± 50 °C/1 h). En la siguiente

Tabla 5, solo se consideraron los componentes que, según los resultados del análisis, son proporcionalmente ≥ 0,01 % en peso.

Dado que se dispone de la composición química de todas las fritas parciales, es posible calcular la composición química de las fritas finales a partir de las fritas parciales (Tabla 6).

Propiedades de material:

Para determinar la temperatura de cocción, se troquelaron placas (0,7 g) de polvo cerámico y se cocieron en un horno dental como prueba.

Las siguientes propiedades de material se determinaron de acuerdo con la norma ISO 6872: coeficiente de dilatación térmica (WAK), solubilidad en ácido y resistencia a la flexión. Según la norma ISO 6872, la vitrocerámica según la invención se clasifica como cerámica de tipo I y de clase 1b. Las instrucciones de la prueba y los requisitos mínimos se aplican correspondientemente a este tipo o clase. Dado que las cerámicas de tipo I pueden verse afectadas por la cocción múltiple, el WAK se determina de acuerdo con la norma después de una cocción doble y cuádruple de la muestra de ensayo, en donde se debía obtener la menor diferencia posible entre los dos resultados de medición.

Las siguientes propiedades de material se determinaron de acuerdo con la norma ISO 9693: prueba de resistencia al choque térmico y de inicio de desprendimiento/agrietamiento. La resistencia a los cambios de temperatura es posible para todos los materiales de armazón que coinciden en el WAK con la cerámica según la invención. La prueba de inicio de desprendimiento/agrietamiento solo está aprobada para armazones de óxido de circonio.

Tabla 5: Composiciones químicas según los resultados del análisis:

% en peso	Fritas parciales				Fritas finales	
	Fritas de leucita		Fritas de vidrio		MU/03 4/18	MU/03 6/18
	SD	HAK105	HAK10 8	HAK1 09		
SiO ₂	54,41	55,98	70,70	71,62	66,21	67,46
K ₂ O	14,23	16,04	7,69	6,13	8,16	8,30
Al ₂ O ₃	15,51	14,03	8,85	4,24	7,21	6,32
Na ₂ O	8,68	6,16	6,45	5,65	6,29	5,50
B ₂ O ₃	4,76	3,12	2,59	8,34	8,31	7,84
CaO	1,28	1,98	1,34	2,13	1,92	2,10

% en peso	Fritas parciales				Fritas finales	
	Fritas de leucita		Fritas de vidrio			
	SD	HAK105	HAK10 8	HAK1 09	MU/03 4/18	MU/03 6/18
Li ₂ O	<0,01	1,46	1,68	0,90	0,78	1,15
TiO ₂	0,37	0,01	0,04	0,02	0,11	0,01
P ₂ O ₅	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Fe ₂ O ₃	<0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
MgO	<0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03
ZrOz	<0,01	0,01	0,02	0,03	<0,01	0,02
BaO	0,01	0,08	<0,01	<0,01	0,06	0,02
Pérdida por calcinación	0,30	0,27	0,29	0,07	0,11	0,14
Total	99,57	99,19	99,68	99,19	99,23	98,91

Tabla 6: Composiciones químicas calculadas a partir de los resultados del análisis de las fritas parciales:

% en peso	Fritas finales		
	MU/034/18	MU/035/18 (compar.)	MU/036/18
SiO ₂	66,89	69,23	68,10
K ₂ O	8,36	8,53	8,36
Al ₂ O ₃	7,34	9,37	6,44
Na ₂ O	6,48	6,42	5,76
B ₂ O ₃	7,35	2,64	7,17
CaO	1,90	1,40	2,10
Li ₂ O	0,65	1,66	1,03
TiO ₂	0,12	0,04	0,02
P ₂ O ₅	0,01	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	0,01	0,02	0,02
MgO	0,03	0,02	0,04
ZrO ₂	0,02	0,02	0,03
BaO	0,00	0,01	0,02

% en peso	Fritas finales		
	MU/034/18	MU/035/18 (compar.)	MU/036/18
Pérdida por calcinación	0,13	0,29	0,12
Total	99,29	99,65	99,21

Tabla 7: Propiedades del material de las fritas parciales y finales:

Frita	Tipo de frita	Temperatura de cocción	WAK (25 [10 ⁻⁶ - 400°C) 6 K ⁻¹]		Solubilidad en ácido	Resistencia a la flexión
		[°C]	2x cocción	4x cocción	[µg/cm ² 1	[MPa]
SD	Frita de leucita	750	18,3	19,5	-	-
HAK105	Frita de leucita	820	18,4	18,1	-	-
HAK108	Frita de vidrio	760	8,5	8,7	5	-
HAK109	Frita de vidrio	770	7,3	7,2	4	-
MU/034/ 18	Frita final	765	8,9	8,9	9	112 ± 29
MU/035/18 (compar.)	Frita final	745	9,2	9,7	1	101 ± 13
MU/036/ 18	Frita final	760	8,6	8,7	8	93 ± 16

Tabla 8: Fuerza de unión de las fritas finales a los armazones de disilicato de litio y dióxido de circonio:

Resistencia al choque térmico sobre armazones de ZrO ₂			
	MU/034/18	MU/035/18 (comparar)	MU/036/18
Roturas a 105 °C	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Roturas a 120 °C	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Roturas a 135 °C	Ninguna	Sí	Ninguna
Roturas a 150 °C	Ninguna	Sí	Sí
Roturas a 165 °C	Sí	Ninguna	Sí
Muestras de ensayo intactas	5/7	1/7	4/7
Resistencia al choque térmico sobre armazones de disilicato de litio			
	MU/034/18	MU/036/18	

Resistencia al choque térmico sobre armazones de ZrO ₂			
	MU/034/18	MU/035/18 (comparar)	MU/036/18
Roturas a 105 °C	Ninguna	Ninguna	
Roturas a 120 °C	Ninguna	Ninguna	
Roturas a 135 °C	Ninguna	Ninguna	
Roturas a 150 °C	Ninguna	Ninguna	
Roturas a 165 °C	Ninguna	Ninguna	
Muestras de ensayo intactas	7/7	7/7	

Pruebas de inicio de desprendimiento/agrietamiento en armazones de ZrO₂ disponibles en el mercado

Cerámica de revestimiento	Material de armazón	Media [MPa]	Desviación estándar [MPa]
MU/034/18	VITA YZ ^(R) T	44,9	4,2
MU/034/18	VITA YZ ^(R) XT	50,8	7,8
MU/036/18	VITA YZ ^(R) T	45,5	5,9
MU/036/18	VITA YZ ^(R) XT	28,3	3,2

Los materiales de armazón se pueden comprar en Vita Zahnfabrik, Alemania.

Resultado:

- 5 Las vitrocerámicas según la invención MU/034/18 y MU/036/18 cumplen todos los requisitos deseados: temperatura de cocción suficientemente baja, WAK estable en caso de cocción múltiple a $9 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, alta resistencia a la flexión, baja solubilidad en ácidos.

El ejemplo comparativo MU/035/18 no es estable en cuanto a WAK en caso de cocciones múltiples. Los valores de WAK tras cocción doble y cuádruple difieren demasiado entre sí: 0,5 (se toleraría un máximo de 0,3 en la frita final).

- 10 El ejemplo comparativo también muestra una mala resistencia al choque térmico. Aquí también se lleva a cabo una cocción cuádruple para producir los armazones revestidos.

REIVINDICACIONES

1. Vitrocerámica para revestir una estructura de armazón dental, caracterizada por que la vitrocerámica contiene del 60 al 75 % en peso de SiO_2 ;
del 6 al 12 % en peso de B_2O_3 ;
- 5 del 6 al 12 % en peso de K_2O ,
 Li_2O en una cantidad inferior al 3 % en peso; y
leucita, basándose los porcentajes en peso en cada caso en el peso total de la vitrocerámica.
2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, caracterizada por que la vitrocerámica presenta un punto de reblandecimiento por debajo de 790 °C, preferiblemente por debajo de 780 °C, de forma particularmente preferible de 730 a 770 °C, determinado según un microscopio calefactor.
- 10 3. Vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la vitrocerámica también contiene Al_2O_3 en una cantidad del 3 al 11 % en peso, preferiblemente del 5 al 9 % en peso, basado en el peso total de la vitrocerámica.
4. Vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la vitrocerámica también contiene Na_2O en una cantidad del 4 al 11 % en peso, preferiblemente del 5 al 7 % en peso, basado en el peso total de la vitrocerámica.
- 15 5. Vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la vitrocerámica también contiene Li_2O en una cantidad inferior al 2 % en peso, de forma particularmente preferible del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la vitrocerámica.
- 20 6. Vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la vitrocerámica presenta un coeficiente de dilatación térmica WAK de menos de $9,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, preferiblemente de $9,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ o menos, de forma particularmente preferible de $8,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a $9,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ o de $8,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a $9,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, determinado por medio de un dilatómetro.
- 25 7. Vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la vitrocerámica presenta una solubilidad inferior a 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, preferiblemente inferior a 10 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$, de forma particularmente preferible de 1 a 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 6872, y/o la vitrocerámica presenta una translucidez superior al 75 %, preferiblemente superior al 80 %.
8. Vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la vitrocerámica contiene leucita en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, de forma particularmente preferible en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso o del 1 al 4 % en peso.
- 30 9. Procedimiento para producir una vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el procedimiento comprende las siguientes etapas:
a) producir un vidrio de partida fundiendo los componentes básicos y enfriando la masa fundida en agua;
b) moler el vidrio de la etapa a) para obtener un polvo;
- 35 c) prensar el polvo de la etapa b) para obtener una pieza en bruto;
d) tratar térmicamente la pieza en bruto para obtener una vitrocerámica; y
e) moler la pieza en bruto de la etapa d) para obtener un polvo.
10. Uso de una vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 para revestir una estructura de armazón dental, preferiblemente una estructura de armazón cerámica basada en disilicato de litio o ZrO_2 , caracterizado por que la diferencia entre el coeficiente de dilatación térmica de la estructura de revestimiento WAK_{VK} y el coeficiente de dilatación térmica de la estructura de armazón WAK_{G} no es superior a $2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, preferiblemente es inferior a $1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.
- 40 11. Uso según la reivindicación 10, caracterizado por que la diferencia entre el coeficiente de dilatación térmica de la estructura de revestimiento WAK_{VK} y el coeficiente de dilatación térmica de la estructura de armazón WAK_{G} es inferior a $1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, siendo determinable el coeficiente de dilatación térmica en cada caso por medio de dilatometría.
- 45 12. Restauración dental que comprende una estructura de armazón y una estructura de revestimiento, caracterizada por que la estructura de revestimiento consiste en una vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.

13. Restauración dental según la reclamación 12, caracterizada por que el grosor de la estructura de revestimiento es de 0,2 a 3 mm, preferiblemente de 0,5 a 1,5 mm.
14. Pasta que comprende un medio líquido y un polvo vitrocerámico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en forma de un polvo para revestir una estructura de armazón dental.
- 5 15. Procedimiento para producir una restauración dental, caracterizado por que se aplica una vitrocerámica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o una pasta según la reivindicación 14 sobre una estructura de armazón.

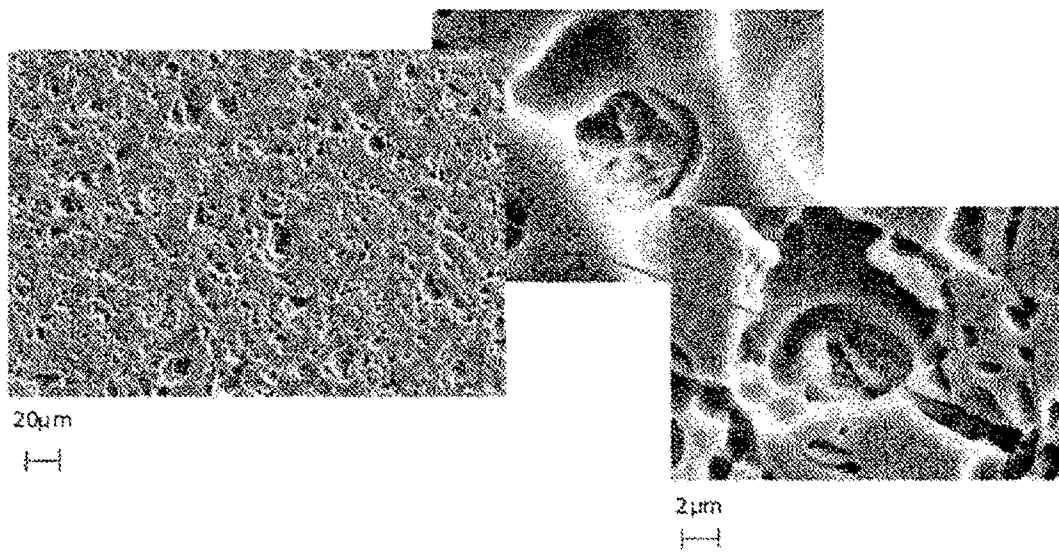


Fig. 1