

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 925 020**

(51) Int. Cl.:

**C03C 3/097** (2006.01)  
**C03C 4/00** (2006.01)  
**C03C 10/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/EP2015/056675**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144866**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15715195 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2022 EP 3122691**

---

(54) Título: **Procedimiento para la producción de una pieza bruta de vidrio de silicato de litio y una pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio**

(30) Prioridad:

**28.03.2014 DE 102014104401**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.10.2022**

(73) Titular/es:

**DENTSPLY SIRONA INC. (100.0%)**  
Susquehanna Commerce Center, 221 West  
Philadelphia Street, Suite 60  
York, PA 17401, US

(72) Inventor/es:

**VOLLMANN, MARKUS y  
SCHUSSER, UDO**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 925 020 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

Procedimiento para la producción de una pieza bruta de vidrio de silicato de litio y una pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una pieza bruta de vidrio de silicato de litio con una composición con al menos 8% en peso, preferiblemente 9 a 20% en peso de un estabilizador del grupo  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  o mezclas de estos. La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de una pieza bruta de vitrocerámica de silicato de litio y al uso de la pieza bruta de vitrocerámica de silicato de litio. La invención también se refiere al uso de la pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio, así como a un producto dental.

10 Las piezas brutas de vitrocerámica de silicato de litio han demostrado su eficacia en el campo de la tecnología dental debido a su resistencia y biocompatibilidad. La ventaja es que cuando una pieza bruta de silicato de litio contiene metasilicato de litio como fase cristalina principal, es posible una mecanización fácil sin que se produzca un gran desgaste de la herramienta. Si seguidamente tiene lugar un tratamiento térmico, en el que el producto se convierte en una vitrocerámica de disilicato de litio, se obtiene como resultado una alta resistencia. También se dan buenas propiedades ópticas y buena estabilidad química. Los procedimientos correspondientes se pueden extraer del documento DE 197 50 794 A1 o del documento DE 103 36 913 B4.

15 Se ha demostrado que la resistencia aumenta y se puede obtener una buena translucidez si a las materias primas de partida en forma de carbonato de litio, cuarzo, óxido de aluminio, etc., es decir, a los componentes iniciales habituales, se añade al menos un estabilizador del grupo compuesto por óxido de circonio, óxido de hafnio o mezclas de estos, en particular óxido de circonio. La proporción en peso del estabilizador en la mezcla de partida puede ser de hasta 20%. En ese sentido, de manera ejemplar se remite al documento DE 10 2009 060 274 A1 o al documento WO 2012/175450 A1, al documento WO 2012/175615 A1, al documento WO 2013/053865 A2 o al documento EP 2 662 342 A1.

20 En la práctica, sin embargo, existen problemas ya que, después de la cristalización final, es decir, en particular cuando el disilicato de litio se presenta como la fase de cristalización principal en el vidrio de silicato de litio, los estabilizadores, en particular el óxido de circonio, recristalizan, incluso si previamente este estaba disuelto por completo en la fase vítreo del silicato de litio.

25 La presente invención toma como base, entre otras, la tarea de proporcionar un procedimiento para la producción de una pieza bruta de vidrio de silicato de litio que asegure que el estabilizador no recristalice tampoco durante el tratamiento térmico subsiguiente, particularmente cuando el disilicato de litio debe presentarse como fase cristalina principal.

30 De acuerdo con otro aspecto, debe garantizarse que la masa fundida a envasar se pueda moldear a escala industrial y reproducible, en particular para dar en productos dentales como gránulos prensados o bloques a procesar por medio de procedimientos CAD/CAM. El objetivo es evitar que se produzca un denominado "rebosamiento" de la masa fundida dentro del molde en el llenado de los moldes, de modo que no se podría obtener la deseada superficie lisa, horizontal, del cuerpo moldeado solidificado.

35 Para resolver uno o más aspectos, la invención prevé un procedimiento para la producción de una pieza bruta de vidrio de silicato de litio con al menos 8% en peso, preferiblemente 9 a 20% en peso, de un estabilizador del grupo  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  o mezclas de estos, que comprende los pasos de procedimiento:

- 40 – mezcla de las materias primas que contienen el estabilizador en forma de polvo, presentando el polvo un tamaño de grano  $d_{50} = x$  con  $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ ,
  - mezcla de las materias primas a una temperatura  $T_{AU}$  con  $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$  en un recipiente y manteniendo la masa fundida en el recipiente durante un tiempo  $t_H$  con  $t_H \geq 1 \text{ h}$ ,
  - envasado de la masa fundida homogeneizada en recipientes, ascendiendo la temperatura de descarga  $T_{AB}$  del recipiente a  $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$  con  $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ , efectuándose el llenado de los recipientes y
- 45 el moldeo de la masa fundida en estos con una velocidad de enfriamiento  $A$  con  $5 \text{ K/s} \leq A \leq 100 \text{ K/s}$  hasta una temperatura  $T_M$  con  $600^\circ\text{C} \leq T_M \leq 650^\circ\text{C}$ .

50 Sorprendentemente, se ha demostrado que, cuando el polvo estabilizador, en particular el polvo de óxido de circonio, presenta un tamaño de partícula  $d_{50}$  entre  $0,3 \mu\text{m}$  y  $1,5 \mu\text{m}$ , el óxido de circonio se disuelve bien y permanece disuelto, por lo tanto en la fase amorfa, es decir, el vidrio, incluso cuando la masa fundida se vierte en el molde, se enfriá y seguidamente se somete a uno o más tratamientos térmicos para la formación de al menos cristales de disilicato de litio. Al mismo tiempo, existe la ventaja de que no se producen problemas con una aglomeración.

Los datos  $d_{50}$ ,  $d_{10}$ ,  $d_{90}$  significan que 50%, o bien 10%, o bien 90% de las partículas presentan un tamaño de grano menor que el valor de tamaño de grano especificado.

Para evitar el "rebosamiento", ha resultado ventajoso que la masa fundida de vidrio fluya desde el recipiente con una temperatura de descarga  $T_{AB}$   $1200^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1350^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente  $1250^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^{\circ}\text{C}$ , siendo posible un enfriamiento en especial hasta el intervalo de  $1150^{\circ}\text{C}$  hasta el llenado de los moldes sin que se observen inconvenientes en la forma final de las piezas brutas de vidrio de silicato de litio tras el enfriamiento de la masa fundida en el molde.

Mediante el enfriamiento de la masa fundida con respecto a la temperatura a la que se funden y homogeneizan las sustancias de partida mediante calor, sin necesidad de medios auxiliares mecánicos como agitadores, se produce la ventaja que la masa fundida presenta una viscosidad que posibilita el llenado reproducible de los moldes con la consecución simultánea de una superficie que se extiende horizontalmente. La prevención de la recristalización se favorece posiblemente enfriándose la masa fundida en el molde con una velocidad de enfriamiento en el intervalo de 5 K/s a 100 K/s, con lo cual se evita que se formen núcleos para el material estabilizador. La velocidad de enfriamiento se considera al menos hasta una temperatura  $T_M \geq 600^{\circ}\text{C}$ , especialmente  $600^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 650^{\circ}\text{C}$ .

A continuación, se puede efectuar un enfriamiento a temperatura ambiente de la forma habitual.

La homogeneización de la masa fundida también es importante, habiéndose mostrado ventajoso que la masa fundida se mantenga a la temperatura  $T_{AU}$ , que se sitúa entre  $1500^{\circ}\text{C}$  y la resistencia térmica del material del crisol utilizado, como aleación de platino, durante un intervalo de tiempo de al menos 1 hora, en particular durante un intervalo de tiempo de entre 2 y 7 horas. No se requiere una mezcla múltiple.

Por consiguiente, la invención se caracteriza también porque después de la mezcla de las materias primas en el recipiente y el homogeneizado en este, en particular mediante acción térmica, la masa fundida se envasa directamente en los recipientes.

En consecuencia, la invención, y a diferencia del estado de la técnica, se caracteriza preferentemente porque no es necesaria la producción de una frita y la nueva mezcla de esta, sin que surjan inconvenientes en cuanto a la homogeneización. Por consiguiente, en comparación con el estado de la técnica, esto da como resultado un tiempo de procedimiento básicamente más corto, o bien una producción más rentable de la pieza bruta.

Por supuesto, la invención no se abandona si se produce una frita que se vuelve a fundir.

También existe la posibilidad de que la masa fundida en el recipiente, que se homogeneiza mediante acción térmica, se enfríe durante la homogeneización. De este modo, la mezcla se puede mantener, por ejemplo, inicialmente durante un intervalo de tiempo de 2 a 6 horas a una temperatura  $T_1$  con  $1450^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 1550^{\circ}\text{C}$  y seguidamente durante un intervalo de tiempo  $t_2$  a una temperatura de  $1200^{\circ}\text{C} \leq t_2 \leq 1300^{\circ}\text{C}$  para verterse o descargarse a continuación para el llenado de los moldes.

En particular, la invención se caracteriza porque el polvo utilizado tiene además un tamaño de partícula  $d_{10} = 0,5 \cdot x$  y/o  $d_{90} = 1,5 \cdot x$ , en particular  $d_{10} = 0,5 \cdot x$  y  $d_{90} = 1,5 \cdot x$ , con  $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ .

Mediante las condiciones secundarias relacionadas se asegura que la proporción de granos pequeños sea tan baja que no se efectúe una aglomeración. Mediante la limitación del número de granos grandes también se asegura una disolución del estabilizador en la medida necesaria.

En particular, se prevé que el estabilizador contenga más de 90% en peso de  $\text{ZrO}_2$ , en particular más de 95% en peso de  $\text{ZrO}_2$ , preferentemente más de 97,5% en peso de  $\text{ZrO}_2$ .

La composición de la pieza bruta presenta preferentemente los siguientes componentes en% en peso:

$\text{SiO}_2$	46,0 - 72,0
$\text{Li}_2\text{O}$	10,0 - 25,0
$\text{ZrO}_2$	8,0 - 20,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1 - 8,0
$\text{K}_2\text{O}$	0,1 - 5,0
$\text{CeO}_2$	0,0 - 4,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,0 - 4,0
$\text{Na}_2\text{O}$	0,0 - 4,0
$\text{Tb}_4\text{O}_7$	0,0 - 2,5
al menos un agente nucleante	1,0 - 10,0
como $\text{P}_2\text{O}_5$	
así como 0,0 a 4,0 de al menos un aditivo,	
constituyendo la suma total 100% en peso.	

El aditivo puede ser al menos un óxido del grupo: BaO, CaO, MgO, MnO, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Además, la invención se caracteriza por un procedimiento para la producción de una pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio utilizando la pieza bruta de vidrio de silicato de litio producida de acuerdo a uno o más de los pasos del procedimiento explicados anteriormente, sometiéndose la masa fundida envasada en los recipientes y enfriada en estos al menos a un primer tratamiento térmico W<sub>1</sub> a una temperatura T<sub>w1</sub> durante un intervalo de tiempo t<sub>w1</sub>, siendo 5 620°C ≤ T<sub>w1</sub> ≤ 800°C, especialmente 650°C ≤ T<sub>w1</sub> ≤ 750°C, y/o 1 min ≤ t<sub>w1</sub> ≤ 200 min, preferiblemente 10 min ≤ t<sub>w1</sub> ≤ 60 min.

Mediante este paso se producen agentes de nucleación y cristales de metasilicato de litio.

Una pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio correspondiente se puede mecanizar sin ningún problema, siendo 10 mínimo el desgaste de la herramienta. También se puede prensar una pieza bruta correspondiente en una geometría deseada.

En particular, para la consecución de una cristalización final, en particular para la formación de cristales de disilicato 15 de litio, o bien la conversión de cristales de metasilicato en cristales de disilicato, está previsto que la pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio se someta, después del primer tratamiento térmico W<sub>1</sub>, a un segundo tratamiento térmico W<sub>2</sub> a una temperatura T<sub>w2</sub> durante un tiempo t<sub>w2</sub>, siendo 800°C < T<sub>w2</sub> ≤ 1040°C, preferiblemente 800°C ≤ T<sub>w2</sub> ≤ 900°C, y/o 5 min ≤ t<sub>w2</sub> ≤ 200 min, preferiblemente 5 min ≤ t<sub>w2</sub> ≤ 30 min.

Los siguientes valores de temperatura y velocidades de calentamiento se seleccionan preferentemente en los pasos 20 de tratamiento térmico que conducen a una nucleación y la precristalización, o bien la cristalización final. Con respecto al primer tratamiento térmico, se prevé en particular que éste se realice en dos etapas, situándose una primera etapa de mantenimiento en el intervalo entre 640°C y 680°C y una segunda etapa de mantenimiento entre 720°C y 780°C. En cada etapa, la pieza moldeada calentada se mantiene durante un intervalo de tiempo, preferentemente entre 35 y 45 minutos en la primera etapa y entre 15 y 25 minutos en la segunda etapa.

Las piezas brutas vitrocerámicas de silicato de litio correspondientes tienen una alta translucidez y estabilidad química. 25 También se distinguen por su fuerza. No se puede constatar una precipitación de material estabilizador, en particular óxido de circonio. Por lo tanto, las piezas brutas vitrocerámicas de silicato de litio correspondientes son especialmente adecuadas como materiales dentales o componentes de los mismos, pudiéndose emplear los productos dentales moldeados en forma de, por ejemplo, inlays, onlays, puentes, revestimientos, carillas, facetas, coronas, coronas parciales, pilares.

En particular, las piezas brutas vitrocerámicas de silicato de litio correspondientes muestran un procesamiento 30 extremadamente bueno por medio de CAD/CAM, disponiéndose de un producto altamente transparente y de alta resistencia, que presenta una alta estabilidad química, tras el tratamiento térmico adicional.,

Otros detalles, ventajas y características de la invención resultan no solo de las reivindicaciones y las características que se derivan de ellas, individualmente y/o en combinación, sino también de los siguientes ejemplos.

35 Las materias primas, como carbonato de litio, cuarzo, óxido de aluminio y dióxido de circonio se mezclaron a escala industrial por medio de una mezcladora de tambor hasta obtener una mezcla visualmente uniforme. Se produjeron un total de 5 mezclas, que se diferenciaban en que el dióxido de circonio presentaba diferentes valores de tamaño de grano.

La composición de las probetas para los ensayos realizados en% en peso era la siguiente:

SiO <sub>2</sub>	58 - 60
Li <sub>2</sub> O	13,5 - 20,5
ZrO <sub>2</sub>	9,0 - 12,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,0 - 7,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 6,0
K <sub>2</sub> O	0,5 - 3,5
CeO <sub>2</sub>	0,5 - 2,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 3
Na <sub>2</sub> O	0 - 3
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0 - 1,5.

**Ejemplo 1:**

Se utilizó un polvo de óxido de circonio con un tamaño de grano  $d_{50}$  = alrededor de 15  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 10,8 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 34,9 \mu\text{m}$ .

- La mezcla se fundió en un crisol de aleación de platino resistente a altas temperaturas a 1450°C durante un intervalo de tiempo de 2,25 horas. A continuación, la masa fundida se enfrió, primero a 1450°C durante media hora y seguidamente a 1250°C durante media hora. A continuación, la masa fundida se vertió en moldes apropiados para gránulos prensados o bloques de un volumen de 1  $\text{cm}^3$  a 2  $\text{cm}^3$  para efectuar una mecanización. La velocidad de enfriamiento ascendía a 70 K/s hasta 600°C. Seguidamente se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. Se mostró un vidrio amorfo y, por lo tanto, transparente. Seguidamente, los cuerpos moldeados se sometieron a cocción de cristalización, manteniéndose los cuerpos moldeados a 660°C durante 60 minutos en un primer tratamiento térmico y a continuación a 850°C durante 8 minutos en un segundo tratamiento térmico. A continuación se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. En un control de la vitrocerámica se constataron precipitados individuales de óxido de circonio, lo que hizo que la vitrocerámica se volviera opaca.

**Ejemplo 2:**

- Se utilizó un polvo de óxido de circonio con un tamaño de grano  $d_{50}$  = alrededor de 0,7  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 0,2 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 2,2 \mu\text{m}$  utilizados.

La mezcla se fundió en un crisol de aleación de platino resistente a altas temperaturas a una temperatura  $T = 1500^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. A continuación, la masa fundida se vertió en moldes apropiados para gránulos prensados o bloques de un volumen de 1  $\text{cm}^3$  a 2  $\text{cm}^3$  para efectuar una mecanización. La velocidad de enfriamiento ascendía a 70 K/s hasta 600°C. Seguidamente se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. Se mostró un vidrio amorfo y, por lo tanto, transparente. Seguidamente, los cuerpos moldeados se sometieron a una cocción de cristalización. Para la nucleación, o bien la precrystalización, el vidrio se calentó primero de temperatura ambiente a 660°C con una velocidad de calentamiento de 2 K/min y se mantuvo a esta temperatura durante 40 minutos. A continuación se efectuó un calentamiento adicional a 750°C con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. El tiempo de mantenimiento ascendía a 20 minutos. A continuación se efectuó la cristalización a una temperatura de 850°C durante 8 minutos. Seguidamente se enfrió a temperatura ambiente. En un control de la vitrocerámica no se constataron precipitados de óxido de circonio.

**Ejemplo 3:**

- Se utilizó un polvo de óxido de circonio con un tamaño de grano  $d_{50}$  = alrededor de 0,7  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 0,2 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 2,2 \mu\text{m}$  utilizados.

La mezcla se fundió en un crisol de aleación de platino resistente a altas temperaturas a 1500 °C durante un intervalo de tiempo de 6 horas. Seguidamente, la masa fundida se enfrió y se mantuvo a 1250°C durante media hora. A continuación, la masa fundida se vertió en moldes apropiados para gránulos prensados o bloques de un volumen de 1  $\text{cm}^3$  a 2  $\text{cm}^3$  para efectuar una mecanización. La velocidad de enfriamiento ascendía a 70 K/s hasta 600 °C. Seguidamente se enfrió a temperatura ambiente. Se mostró un vidrio amorfo y, por lo tanto, transparente. Seguidamente, los cuerpos moldeados se sometieron a una cocción de cristalización. Para la nucleación, o bien la precrystalización, el vidrio se calentó primero de temperatura ambiente a 660°C a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y se mantuvo a esta temperatura durante 40 minutos. A continuación se efectuó un calentamiento adicional a 750°C con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. El tiempo de mantenimiento ascendía a 20 minutos. A continuación, la cristalización final se efectuó a una temperatura de 850°C durante 8 minutos. Seguidamente se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. En un control de la vitrocerámica no se constataron precipitados de óxido de circonio.

**Ejemplo 4:**

- Se utilizó un polvo de óxido de circonio con un tamaño de grano  $d_{50}$  = alrededor de 5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 0,3 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 5,8 \mu\text{m}$  utilizados.

La mezcla se fundió en un crisol de aleación de platino resistente a altas temperaturas a 1500°C durante un intervalo de tiempo de 4 horas. Seguidamente, la masa fundida se mantuvo a 1450°C durante 1 hora. A continuación, la masa fundida se vertió en moldes apropiados para gránulos prensados o bloques de un volumen de 1  $\text{cm}^3$  a 2  $\text{cm}^3$  para efectuar una mecanización. La velocidad de enfriamiento hasta 600°C ascendía a 70 K/s. A continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se mostró un vidrio amorfo y, por lo tanto, transparente. Seguidamente, los cuerpos moldeados se sometieron a una cocción de cristalización, manteniéndose los cuerpos moldeados a 620°C durante 60 minutos (precrystalización) en un primer tratamiento térmico y seguidamente a 850°C durante 8 minutos (cristalización final) en un segundo tratamiento, tratamiento térmico. A continuación se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente. En un control de la vitrocerámica se constataron numerosos pequeños precipitados de óxido de circonio, lo que hizo que la vitrocerámica se volviera opaca.

De los ejemplos anteriores se deduce que, en el caso de uso de polvo de óxido de circonio con un tamaño de grano

## ES 2 925 020 T3

$d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$ , una temperatura de mezcla de 1500°C y una temperatura de descarga inferior frente a esta, se pueden producir cuerpos vitrocerámicos que no muestran precipitados de óxido de circonio. Los cuerpos vitrocerámicos presentaban una translucidez elevada. Las pruebas químicas y mecánicas muestran una alta estabilidad y resistencia.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de una pieza bruta de vidrio de silicato de litio con una composición con al menos 8% en peso, preferiblemente 9 a 20% en peso, de un estabilizador del grupo ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> o mezclas de los mismos, que comprenden los pasos de procedimiento

- 5      - mezclar las materias primas que contienen el estabilizador en forma de polvo, presentando el polvo un tamaño de grano  $d_{50} = x$  con  $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ ,
- mezclar las materias primas a una temperatura  $T_{Au}$  con  $1450^{\circ}\text{C} \leq T_{Au} \leq 1600^{\circ}\text{C}$  en un recipiente y mantenimiento de la masa fundida en el recipiente durante un tiempo  $t_H$  con  $t_H \geq 1 \text{ h}$ ,
- 10     - envasar la masa fundida homogeneizada en recipientes, ascendiendo la temperatura de descarga  $T_{AB}$  del recipiente a  $T_{Au} - Y^{\circ}\text{C} = T_{AB}$  con  $150^{\circ}\text{C} \leq Y \leq 350^{\circ}\text{C}$ , efectuándose el llenado de los recipientes y el moldeo de la masa fundida en estos con una velocidad de enfriamiento A con  $5 \text{ K/s} \leq A \leq 100 \text{ K/s}$  hasta una temperatura  $T_M$  con  $600^{\circ}\text{C} \leq T_M \leq 650^{\circ}\text{C}$ .

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

**caracterizado por que**

- 15     el polvo utilizado presenta además un tamaño de grano  $d_{10} = 0,5 \cdot x$  y/o  $d_{90} = 1,5 \cdot x$ , en particular  $d_{10} = 0,5 \cdot x$  y  $d_{90} = 1,5 \cdot x$ , con  $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ .

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,

**caracterizado por que**

la masa fundida tiene una temperatura  $T_B$  con  $1150^{\circ}\text{C} \leq T_B < T_{AB}$  durante el llenado de los recipientes.

- 20     4. Procedimiento según la reivindicación 1,

**caracterizado por que**

las materias primas, o bien la masa fundida formada a partir de estas, se mantiene en el recipiente a la temperatura  $T_{Au}$  durante el tiempo  $t_H$  con  $2 \text{ h} \leq t_H \leq 7 \text{ h}$ .

5. Procedimiento según al menos la reivindicación 1,

- 25     **caracterizado por que**

la masa fundida en el recipiente se homogeneiza por acción térmica, enfriándose la masa fundida en el recipiente, si es necesario durante la homogeneización.

6. Procedimiento según al menos la reivindicación 1,

**caracterizado por que**

- 30     la masa fundida en el recipiente, en su zona de salida, se enfría a la temperatura  $T_{AB}$ , en particular con  $1200^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^{\circ}\text{C}$ .

7. Procedimiento según al menos la reivindicación 1,

**caracterizado por que**

- 35     el estabilizador contiene más de 90% en peso de ZrO<sub>2</sub>, en particular más de 95% en peso de ZrO<sub>2</sub>, preferentemente más de 97,5% en peso de ZrO<sub>2</sub>.

8. Procedimiento según al menos la reivindicación 1,

**caracterizado por que**

la masa fundida se envasa directamente en los recipientes tras mezcla de las materias en el recipiente y homogeneización en este, en particular por acción térmica.

- 40     9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado por que**

la composición de la pieza bruta contiene en % en peso:

SiO <sub>2</sub>	46,0 - 72,0
Li <sub>2</sub> O	10,0 - 25,0
ZrO <sub>2</sub>	8,0 - 20,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 - 8,0
K <sub>2</sub> O	0,1 - 5,0
CeO <sub>2</sub>	0,0 - 4,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0 - 4,0
Na <sub>2</sub> O	0,0 - 4,0
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,0 - 2,5

al menos un agente nucleante 1,0 - 10,0, como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y 0,0 a 4,0 de al menos un aditivo,

siendo el aditivo al menos un óxido del grupo BaO, CaO, MgO, MnO, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PR<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y constituyendo la suma total 100% en peso.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

#### 5 **caracterizado por que**

la composición de la pieza bruta es en % en peso

SiO <sub>2</sub>	58 - 60
Li <sub>2</sub> O	13,5 - 20,5
ZrO <sub>2</sub>	9,0 - 12,5
agente nucleante, en particular P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	3,0 - 7,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-6,0
K <sub>2</sub> O	0,5 - 3,5
CeO <sub>2</sub>	0,5 - 2,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 3
Na <sub>2</sub> O	0 - 3
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0 - 1,5,

siendo la suma total 100% en peso.

11. Procedimiento según al menos la reivindicación 1,

#### 10 **caracterizado por que**

la masa fundida envasada en los recipientes y enfriada en estos se somete al menos a un primer tratamiento térmico W<sub>1</sub> a una temperatura T<sub>W1</sub> durante un intervalo de tiempo t<sub>w1</sub>, siendo 620°C ≤ T<sub>W1</sub>, ≤ 800°C y/o 1 min ≤ t<sub>w1</sub> ≤ 200 min.

12. Procedimiento según la reivindicación 11,

#### **caracterizado por que**

15 el primer tratamiento térmico W<sub>1</sub> se lleva a cabo en dos etapas, ajustándose en particular en la primera etapa una temperatura T<sub>St1</sub> con 630°C ≤ T<sub>St1</sub> ≤ 690°C y/o en la segunda etapa una temperatura T<sub>St2</sub> con 720°C ≤ T<sub>St2</sub> ≤ 780°C.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12,

#### **caracterizado por que**

20 la pieza bruta vitrocerámica de silicato de litio, después del primer tratamiento térmico W<sub>1</sub>, se somete a un segundo tratamiento térmico W<sub>2</sub> a una temperatura T<sub>W2</sub> durante un tiempo t<sub>w2</sub>, siendo 800°C ≤ T<sub>W2</sub> ≤ 1040°C, preferiblemente 800°C ≤ T<sub>W2</sub> ≤ 900°C, y/o 5 min ≤ t<sub>w2</sub> ≤ 200 min, preferiblemente 5 min ≤ t<sub>w2</sub> ≤ 30 min.

14. Procedimiento para la producción de un producto dental, produciéndose primero una pieza bruta vitrocerámica de

## ES 2 925 020 T3

silicato de litio según una de las reivindicaciones 11 a 13 y seguidamente produciéndose el producto dental a partir de la pieza bruta vitrocerámica por medio de procedimientos CAD/CAM.