



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 170**

51 Int. Cl.:
A61K 6/08 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05731873 .5**
86 Fecha de presentación : **14.04.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1737415**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **Curación ultrasónica de materiales de relleno dental.**

30 Prioridad: **15.04.2004 US 562246 P**
15.04.2004 DK 2004 00592
05.08.2004 DK 2004 01188
05.08.2004 US 598893 P
10.02.2005 DK 2005 00201

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73 Titular/es: **Dentofit A/S**
Forskningscenter Riso Frederiksborgvej 399
4000 Roskilde, DK

72 Inventor/es: **Van Lelieveld, Alexander;**
Almdal, Kristoffer;
Linderøth, Søren y
Sørensen, Bent

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 307 170 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

Curación ultrasónica de materiales de relleno dental.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material compuesto que muestra un encogimiento volumétrico bajo o incluso inapreciable después de la curación, o incluso una baja expansión (por ejemplo, hasta de 0.5%). En particular, materiales compuestos en la forma de materiales de relleno dental. La presente invención también se refiere a un método para controlar el encogimiento volumétrico de un material compuesto después de la curación, y a un método para reconstruir un diente. La presente invención también se refiere a la curación ultrasónica de materiales de relleno dental. La presente invención se refiere además a una población de partículas de zirconia y los métodos para preparar tales partículas de zirconia.

15 **Antecedentes de la invención**

En general, cuando las bases de resina polimerizables (por ejemplo, monómeros o mezclas de monómeros) son polimerizadas, ocurre encogimiento. Como se ha señalado en, por ejemplo "Ring-Opening Polymerization with Expansion in Volume" por William J. Bailey *et al.*, ACS Symposium 59, No. 4, páginas 38-59 (1977), la mayor parte del encogimiento crítico ocurre después del punto de gelificación en los materiales reticulados, o cuando la mezcla monómero-polímero se aproxima al punto de transición vítrea en los materiales termoplásticos lineales. Esta publicación también hace notar que es deseable para muchas aplicaciones en la tecnología de los polímeros, que la polimerización deba ser acompañada por encogimiento cercano a cero o incluso por expansión. Los ejemplos de las áreas donde es deseable el encogimiento cercano a cero son: compuestos libres de tensión, resinas de alfarería, recubrimientos de alto lustre, aglutinantes para propelentes sólidos, materiales de impresión y adhesivos estructurales. Los materiales con encogimiento cero encuentran aplicación particular en la tecnología de reacción en modelación (R.I.M.).

No obstante, incluso la expansión puede ser deseable en áreas tales como, por ejemplo, vaciados de precisión, adhesivos de alta resistencia, plásticos pre-tensados, materiales de fracturación de roca, selladores elastoméricos y rellenos dentales.

Los rellenos dentales plásticos están basados en el principio de la polimerización de las bases de resina, incluyendo los monómeros u oligómeros. Esto puede dar origen a encogimiento cuando el material plástico de relleno dental es polimerizado. Esto significa que es abierta una microgrieta pequeña entre el diente y el relleno, la grieta puede provocar caries secundaria o decoloración del relleno plástico. Las microgrietas dan origen a una degradación de las propiedades mecánicas del material compuesto. En el campo del cemento óseo el encogimiento crea estructuras porosas entre el cemento óseo y el cemento del implante. Esto puede también dar origen a la degradación de las propiedades mecánicas y falla de los implantes. En el campo de los materiales de impresión, el encogimiento puede provocar problemas de dimensión que pueden conducir a mal ajuste.

De este modo, podría ser claramente útil el utilizar materiales rellenos que pudieran contraatacar el encogimiento que ocurre normalmente después de la curación de bases de resina polimerizables, y que en general pueden ser utilizados en procesos de polimerización, (por ejemplo, no restringidos para fines prácticos a la curación térmica).

La zirconia tiene utilidad muy difundida como un ingrediente relleno en materiales compuestos, por ejemplo, materiales dentales. La zirconia puede existir en tres fases cristalina principal: la fase tetragonal, la fase cúbica y la fase monoclinica. El volumen específico (densidad⁻¹) de las tres fases es 0.16, 0.16 y 0.17 cm³/g, respectivamente.

50 **Breve descripción de la invención**

La presente invención proporciona una solución elegante a los problemas de encogimiento anteriormente mencionados, en particular los problemas de encogimiento conocidos de los materiales compuestos dentales.

Los aspectos principales de la invención, se refieren a materiales compuestos, y en particular a materiales de relleno dentales.

Otros aspectos principales de la invención se refieren a un método para controlar el encogimiento volumétrico de un material compuesto después de la curación, y un método para reconstruir un diente.

Aspectos adicionales se refieren al material compuesto definido en la presente, para el uso en medicina, en particular en odontología, y el uso de un ingrediente relleno para la preparación de un material compuesto para la reconstrucción de un diente en un mamífero.

Aspectos adicionales se refieren a poblaciones de partículas de zirconia y los métodos para la preparación de las mismas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra la reconstrucción de un molar mediante el método de la presente invención.

5 Descripción detallada de la invención

Como se mencionó anteriormente, la presente invención, por ejemplo, proporciona un nuevo material compuesto útil para aplicaciones donde el encogimiento volumétrico después de la curación de material es indeseable o incluso prohibido.

10

Más particularmente, la presente invención proporciona un material compuesto que comprende uno o más rellenos y una base de resina polimerizable, en donde uno o más rellenos comprenden, al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable de o de los ingredientes rellenos, es al menos de 1.005.

15

Una característica particular de la presente invención es que la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos puede ser provocado por un mecanismo de disparo (ver más adelante).

20

Es bien conocido que muchas bases de resina polimérica (ver también más adelante) muestren encogimiento volumétrico después de la curación de las mismas. De este modo, una característica particular de la presente invención es la presencia de un ingrediente relleno que reducirá o eliminará el encogimiento volumétrico provocado por la base de resina polimerizable, o incluso contrarrestará este crecimiento volumétrico a un grado tal que el material compuesto muestre una expansión volumétrica en red después de la curación de la base de resina polimérica.

25

De este modo, en una modalidad preferida del material compuesto, la base de resina, después de la polimerización y en ausencia de cualquier efecto de compensación proveniente de uno o más ingredientes rellenos, provoca un encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) del material compuesto, de al menos 0.50%, y en donde el material compuesto, después de la polimerización de la base de resina y después de la transformación de fases de o de los ingredientes rellenos, muestra un encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) de al menos 0.25%-punto menos que el encogimiento volumétrico no compensado (ΔV_{resina}) provocado por la base de resina. Más particularmente, el encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) es al menos de 1.00%, tal como al menos 1.50%, y el encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) es al menos de 0.50%-punto menos, tal como 1.00%-punto menos que el encogimiento volumétrico no compensado.

35

Alternativamente, la presente invención proporciona un material compuesto que comprende uno o más rellenos y una base de resina polimerizable, en donde uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos incluyen zirconia metaestable en la fase cristalina tetragonal o cúbica, en donde la base de resina, después de la polimerización y en ausencia de cualquier efecto de compensación proveniente de uno o más ingredientes rellenos, provoca un encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) del material compuesto de al menos 0.50% y en donde el material compuesto, después de la polimerización de la base de resina y después de la transformación de fase del o de los ingredientes rellenos, muestra un encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) de al menos 0.25%-menos que el encogimiento volumétrico no compensado (ΔV_{resina}) provocado por la base de resina.

40

El material compuesto comprende típicamente 5-95% ó 10-90% en peso de uno ó más rellenos y 5-95% ó 10-90% en peso de la base de resina polimerizable, en particular 30-95% o 30-90% en peso de uno o más rellenos, y 5-70% ó 10-70% en peso de la base de resina polimerizable.

45

Calculado en volumen, el material compuesto comprende típicamente 20 a 80% en volumen de uno o más rellenos, y 20 a 80% en volumen de la base de resina polimerizable, tal como 25 a 80% ó 25 a 75% en volumen de uno o más rellenos y 25 a 75% en volumen de la base de resina polimerizable.

50

Preferentemente, el material compuesto está sustancialmente libre del solvente y libre de agua. Por el término “sustancialmente libre de solvente y libre de agua” se entiende que el material compuesto menos de 4.0%, tal como menos de 1.0% o menos de 0.5% en peso de solventes y/o agua.

55

Relleno/ingrediente relleno

En vista de lo anterior, es aparente que uno o más rellenos, y en particular uno o más ingredientes rellenos, son constituyentes importantes del material compuesto.

60

Los rellenos son frecuentemente utilizados en conexión con los materiales poliméricos, con el fin de proporcionar propiedades mecánicas deseables de tales materiales, por ejemplo, resistencia a la abrasión, opacidad, color, radio-opacidad, dureza, resistencia a la compresión, módulo de compresión, resistencia a la flexión, módulo de flexión, etc.

65

El término “relleno” debe ser entendido en el sentido normal, y los rellenos convencionalmente utilizados en los materiales compuestos, en combinación con el polímero, son también útiles en el presente contexto. La base

ES 2 307 170 T3

de resina polimerizable (ver más adelante) puede decirse que constituye la fase “continúa” en donde es dispersado el relleno.

Los ejemplos ilustrativos de rellenos son sulfato de bario (BaSO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), cuarzo (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), zirconia (ZrO_2), alúmina (Al_2O_3), lantania (La_2O_3), sílice amorfa, sílice-zirconia, sílice-titania, óxido de bario (BaO), vidrio de aluminosilicato de magnesio y bario, vidrio de aluminoborosilicato de bario (BAG), vidrio que contiene bario, estroncio o zirconio, vidrio molido, partículas finas de YtF_3 o YtF_5 , fibras de vidrio, aleaciones metálicas, etc. Los óxidos metálicos, por ejemplo, dióxido de titanio (TiO_2), y zirconia (ZrO_2), alúmina (Al_2O_3), lantania (La_2O_3), constituyen un grupo particularmente útil de rellenos para el uso en los materiales compuestos de la presente invención.

El contenido en peso de uno o más materiales rellenos en el material compuesto está típicamente en el intervalo de 5-95%, ó 10-90%, tal como 30-95%, tal como 40-95%, por ejemplo, 60-95%. Se debe entender que una combinación de dos o más rellenos puede ser deseable, justo como la distribución del tamaño de partícula del o de los rellenos que pueden ser claramente amplia, con el fin de permitir un envasado denso del relleno, y con esto facilitar la incorporación de una alta cantidad de rellenos en el material compuesto. Típicamente los materiales compuestos tienen una distribución de uno o más tamaños de partículas finas más el relleno microfino y/o nanométrico (5-15%). Esta distribución permite el empaquetado más eficiente, con lo cual las partículas más pequeñas rellenan los espacios entre las partículas grandes. Esto permite un contenido del relleno, por ejemplo, tan alto como de 77-87% en peso. Un ejemplo de un relleno de distribución de tamaño podría ser el microrrelleno estructural de $0.4\text{ }\mu\text{m}$, con la distribución como sigue: 10% en peso de las partículas rellenas, tienen un tamaño de partícula medio menor de $0.28\text{ }\mu\text{m}$, 50% en peso de las partículas rellenas tienen un tamaño de partícula medio menor de $0.44\text{ }\mu\text{m}$; 90% en peso de las partículas rellenas tienen un tamaño de partícula medio menor de $0.66\text{ }\mu\text{m}$.

Típicamente, el tamaño de partícula de o de los rellenos está en el intervalo de 0.01 a $50\text{ }\mu\text{m}$, tal como en el intervalo de 0.02 - $25\text{ }\mu\text{m}$, y puede incluir un relleno nanométrico con tamaño de partícula máximo de 100 nm .

En algunas modalidades, el tamaño de partícula del o de los rellenos está en el intervalo de 0.2 a $20\text{ }\mu\text{m}$, con algunas partículas muy finas de aproximadamente $0.04\text{ }\mu\text{m}$. Como un ejemplo, las partículas rellenas claramente grandes pueden ser utilizadas en combinación con la sílice amorfa con el fin de permitir un empaquetamiento denso de los rellenos.

El término “tamaño de partícula” está destinado a significar la dimensión más corta del material particulado en cuestión. En el caso de partículas esféricas, el diámetro es el “tamaño de partícula”, mientras que la anchura es el “tamaño de partícula” para un material particulado en forma de fibra o aguja. Se debe entender por supuesto que una característica importante de tales partículas es el tamaño de cristal efectivo, ya que el tamaño del cristal (y no el tamaño de partícula) será determinante para la fase cristalina preferida, bajo las condiciones dadas (ver también más adelante).

En la modalidad donde el material compuesto es para uso dental, los rellenos particularmente útiles son zirconia, sílice amorfa, vidrio molido que contiene bario, estroncio o zirconio, vidrio molido grabable con ácido, partículas finas de YtF_3 o YtF_5 , fibras de vidrio, etc.

Uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno. El término “ingrediente relleno” está destinado a significar el relleno o una fracción del relleno que tiene propiedades físicas particulares, a saber, la habilidad inherente para compensar (por expansión) el ingrediente volumétrico provocado por la polimerización y la curación de la base de resina. De este modo, un cierto relleno, por ejemplo zirconia, puede ser incluido en el material compuesto, y una cierta fracción de estas partículas rellenas puede tener propiedades físicas particulares, por ejemplo, existir en una fase cristalina metaestable (ver lo siguiente) y con esto constituir el ingrediente relleno.

El tamaño de partícula de o de los ingredientes rellenos está típicamente en el intervalo de 0.01 - $50\text{ }\mu\text{m}$.

El o los ingredientes rellenos constituyen típicamente 20-100% del peso total de uno o más rellenos, por ejemplo 30-100% tal como 40-100% ó 50-100%.

Cuando se calcula en la base del peso total del material compuesto, el o los ingredientes rellenos constituyen típicamente 15-90% del peso total del material compuesto, por ejemplo 25-90%, tal como 30-90%, más específicamente 60-85%.

Uno o más ingredientes rellenos están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica hasta una segunda fase estable, donde la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable de o de los ingredientes rellenos es al menos de 1.005, tal como de al menos 1.01 o incluso al menos 1.02 o al menos 1.03.

En el presente contexto, el término “primera fase metaestable” significa que el ingrediente relleno que existe en tal fase tiene una energía libre que es mayor que la energía libre de la segunda fase, y que una barrera de activación (F^*) debe ser superada antes de que pueda proceder la transformación desde la primera fase (estado de alta energía) hasta la segunda fase (estado de baja energía). De este modo, la transformación de fases no procede espontáneamente.

ES 2 307 170 T3

La transformación de fase es martensítica, lo cual por definición significa que la estructura cristalina del ingrediente relleno no necesita átomos extra para sufrir la transformación. De este modo, la transformación puede ser muy rápida, casi instantánea.

- 5 La expresión “energía libre” se refiere a la suma de las energías libres provenientes del volumen total de la partícula, la superficie de la partícula y las contribuciones de tensión. Para fines más prácticos, únicamente las energías libres provenientes del volumen de la partícula y la superficie de la partícula, necesitan ser consideradas.

De este modo, cuando se consideran diversos materiales como potenciales ingredientes rellenos, es relevante tomar en consideración los tres requerimientos principales:

1. Un primer requerimiento es que el ingrediente relleno sea aquel de la segunda fase cristalina del mismo, dentro del intervalo de tamaño de partícula seleccionado, que sea “estable” bajo condiciones “estándares”, por ejemplo, presión estándar (101.3 kPa) y al menos una temperatura en el intervalo de 10 a 50°C, por ejemplo, correspondiente a las condiciones bajo las cuales se utiliza el producto.
2. Un segundo requerimiento para el ingrediente relleno es que una primera fase cristalina metaestable del ingrediente relleno puede existir bajo las mismas condiciones “estándares”.
3. Un tercer requerimiento para el ingrediente relleno es que la proporción volumétrica específica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable de o de los ingredientes rellenos sea al menos de 1.005.

La expresión “estable” se refiere a una fase que no se transforma espontáneamente bajo las condiciones requeridas para la transformación del ingrediente relleno a partir de la primera fase metaestable. De este modo, la fase “estable” no necesita ser siempre la fase con la menor energía libre “globalmente”, pero ésta frecuentemente lo será.

Los ingredientes rellenos relevantes en el presente contexto comprenden formas cristalinas particulares de algunos de los rellenos mencionados anteriormente, en particular de los rellenos de óxido metálico. Un ejemplo muy útil del mismo es ZrO_2 (ver en particular la sección “poblaciones de partículas de zirconia” más adelante). La zirconia puede existir en tres fases cristalinas principales: la fase tetragonal, la fase cúbica y la fase monoclinica. El volumen específico (densidad⁻¹) de las tres fases es 0.16 y 0.17 cm³/g, respectivamente. De este modo, la fase monoclinica (la segunda fase) y una de las dos primeras fases (la primera fase) tienen una proporción volumétrica mayor de 1.005 (por ejemplo, 1.045 y 1.046, respectivamente). Las fases tetragonal y cúbica tienen mayor energía aparente más alta que la fase monoclinica a las condiciones estándares.

Los ejemplos ilustrativos de los ingredientes rellenos son:

Zirconia en la fase tetragonal metaestable (volumen específico = 0.16 cm³/g) que puede transformarse en la fase monoclinica (volumen específico = 0.17 cm³/g) (proporción volumétrica = 1.045);

Zirconia en la fase cúbica metaestable (volumen específico = 0.16 cm³/g) que puede transformarse en la fase monoclinica (volumen específico = 0.17 cm³/g) (proporción volumétrica = 1.046);

Sesquióxidos de lantánido (Ln_2O_3), donde Ln = Sm a Dy. Se transforma de la fase monoclinica a la fase cúbica a 600-2200°C con una expansión volumétrica del 10%.

Sulfuro de níquel (NIS). Se transforma de la fase romboédrica a la fase hexagonal a 379°C con una expansión volumétrica del 4%. Densidad 5.34 g/ml.

Silicato dicálcico (belita) (Ca_2SiO_4). Se transforma de la fase monoclinica a la fase ortorrómbica a 490°C con una expansión volumétrica del 12%. Densidad 3.28 g/ml.

Borato de lutenio (LuBO_3). Se transforma de la fase hexagonal a la fase romboédrica a 1300°C con una expansión volumétrica del 8%.

La energía superficial de la fase tetragonal de la zirconia, es menor que aquella de la fase monoclinica a temperatura y presión estándares, lo cual da como resultado cristales de zirconia tetragonales estables (puros) a temperatura ambiente. Los cristales deben ser pequeños (< 100 nm) para que la diferencia de la energía superficial compita con la diferencia en la energía aparente de la fase tetragonal y monoclinica.

Para la zirconia en la fase cristalina cúbica o tetragonal metaestable, el tamaño de partícula está preferentemente en el intervalo de 5-80,000 nm, tal como 20-2000 nm, aunque se cree que un tamaño de partícula medio en el intervalo de 50-1000 nm, tal como 50-500 nm, proporciona el mejor balance entre las propiedades ópticas y estructurales.

En una modalidad, el o los ingredientes rellenos son capaces de sufrir la transformación martensítica bajo la influencia de ultrasonido.

ES 2 307 170 T3

En vista de lo anterior, el o los ingredientes rellenos incluyen preferentemente zirconia (ZrO_2) en la fase cristalina cúbica o tetragonal metaestable (ver en particular la sección “poblaciones de partículas de zirconia” más adelante).

- 5 En otra modalidad más, el o los ingredientes rellenos son capaces de sufrir la transformación martensítica después de la exposición a un disparador químico.

En algunos casos, la barrera de activación (F^*) no es suficientemente grande como para prevenir la transformación prematura desde la primera fase hasta la segunda fase. Esto puede dar como resultado transformación espontánea después del almacenamiento del material compuesto. De este modo, en algunas modalidades, es ventajoso estabilizar el ingrediente relleno nativo con el fin de obtener una fase metaestable que no sufrirá transformación más o menos espontánea, por ejemplo prematura, después del almacenamiento del material compuesto. La estabilización de la fase metaestable puede, por ejemplo, ser lograda mediante impurificación, mediante modificación superficial de las partículas rellenas, etc., como será explicado en lo subsiguiente.

15 *Impurificación*

Muchas fases cristalinas pueden ser estabilizadas utilizando materiales impurificadores. En general, con el incremento de las cantidades del impurificador, más se estabiliza la fase. En términos de energía, la barrera de activación (F^*) se vuelve más alta entre más impurificador se utilice. Con el fin de disparar la transformación de fase, la barrera de activación no obstante, debe ser lo suficientemente baja para que el método del disparador supere la barrera de activación, pero lo suficientemente alta de modo que la transformación no ocurra espontáneamente.

La zirconia es típicamente estabilizada utilizada hasta 20% mol de uno o más impurificadores. La zirconia puede ser estabilizada con estabilizador tal como calcio, cerio, bario, itrio, magnesio, aluminio, lantano, cesio, gadolinio, y similares, así como los óxidos y combinaciones de los mismos. Más específicamente, el contenido el por ciento mol recomendado para algunos impurificadores útiles es: Y_2O_3 (1-8%), MgO (1-10%), CaO (1-18%), CeO_2 (1-12%), y Sc_2O_3 (1-10%). Un nivel de impurificador de, por ejemplo, Y_2O_3 de 0-1%, típicamente no estabilizará suficientemente la fase tetragonal y la fase cúbica de la zirconia, y tal zirconia impurificada, por lo tanto, sufrirá todavía una transformación de fase espontáneamente a la fase monoclinica a temperatura ambiente. La adición de un nivel demasiado alto de Y_2O_3 , por ejemplo, 8% o más, estabilizará la fase tetragonal y la fase cúbica a un grado tal que la barrera de activación se volverá demasiado alta para superar la mayoría de los procesos disparadores. En algún punto entre la barrera de activación, la transformación puede ser disparada como se describe más adelante. La adición de más impurificador hará más difícil el disparo y de este modo será más lento. La adición de menos impurificador hará inestable a la zirconia y no será útil como un ingrediente relleno. [Se debe notar que la zirconia grado comercial contiene una pequeña fracción de hafnio. Tales pequeñas cantidades de hafnio son despreciadas en la discusión anterior, debido a que el hafnio es considerado como una parte integral de la zirconia].

En una modalidad preferida, la fase metaestable de la zirconia es estabilizada por impurificación con un óxido seleccionado de Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 , y Sc_2O_3 .

Los niveles recomendados de impurificadores para ZrO_2 son Y_2O_3 (1-5%), MgO (1-5%), CaO (1-10%), y CeO_2 (1-6%), más específicamente aproximadamente 1-2%.

45 *Modificación de la superficie*

La energía superficial puede ser cambiada por modificación de la superficie. Por modificación de la superficie mediante absorción de un constituyente químico, es posible disminuir la energía superficial de la primera fase, de modo que la suma de la energía superficial y la energía aparente se vuelve menor que la energía superficial y la energía aparente para la segunda fase, y con esto “revertir” el orden de estabilidad de la primera y segunda fases. De esta manera, la “metaestabilidad” de la primera fase se eleva debido a que la primera fase es únicamente “estable” siempre y cuando el constituyente químico sea adsorbido a éste. De este modo, la primera fase es estabilizada hasta que la modificación superficial es alterada o eliminada, por ejemplo, mediante tratamiento con un disparador químico.

55 *Base de resina polimerizable*

Otro constituyente importante del material compuesto es la base de resina polimerizable.

El término “base de resina polimerizable” está destinado a significar una composición de un constituyente o una mezcla de constituyente tal como monómeros, dímeros, oligómeros, prepolímeros, etc., que pueden sufrir polimerización para formar así un polímero o una red polimérica. Por polímero se entiende típicamente un polímero orgánico. La base de resina es típicamente clasificada de acuerdo a los constituyentes monoméricos mayores.

El contenido en peso de la base de resina polimerizable en el material compuesto está típicamente en el intervalo de 5-95%, ó 10-90%, por ejemplo 10-70%, tal como 10-60%, por ejemplo, 10-40%.

ES 2 307 170 T3

Virtualmente, cualquier base de resina polimerizable puede ser utilizada dentro del presente contexto. Las bases de resina polimerizable de interés particular son, por supuesto, tal que después de la curación provocarán un encogimiento volumétrico del material compuesto, cuando se utilicen sin un ingrediente relleno de compensación.

5 El término “curación” está destinado a significar la polimerización y el endurecimiento de la base de resina.

Los ejemplos de bases de resina son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, etilenglicol, succinato de etileno, caprolactama, ácido acrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo, 2-vinil-piridina, óxido de etileno, etilenglicol, acetaldehído, lactonas, glicol + ácido, por ejemplo, etilenglicol + ácido tereftálico, etc.

10 Una clase de resinas endurecibles preferidas comprenden los materiales que tienen grupos funcionales activables por radicales libres e incluyen monómeros, oligómeros y polímeros que tienen uno o más grupos etilénicamente insaturados. Alternativamente, la resina endurecible puede ser un material de las clases de resinas que incluyen los grupos funcionales catiónicamente activos. Alternativamente, la resina endurecible puede ser un material con grupos
15 funcionales activos que pueden condensarse después de la reacción química.

Las bases de resina particularmente interesantes que son útiles para aplicaciones dentales son aquellas basadas en compuestos seleccionados del grupo que consiste de ácido metacrílico (MA), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato de bisfenol-A-glicidilo (BisGMA), dimetacrilato de bisfenol-A-propilo (BisPMA), dimetacrilato de uretano (UEDMA), y HEMA condensado
20 con ácido butantetracarboxílico (TCB), así como aquellos basados en combinaciones de los compuestos anteriormente mencionados. Tales bases de resinas son, por ejemplo, descritas y discutidas en la patente de los Estados Unidos No. 6,572,693. Una combinación particularmente útil de los compuestos es TEGDMA y BisGMA, ver por ejemplo, patente de los Estados Unidos No. 3,066,112.

25 *Otros constituyentes del material compuesto*

El material compuesto puede comprender los constituyentes que proporcionan propiedades reológicas, cosméticas, etc., benéficas. Los ejemplos de tales otros constituyentes son colorantes, saborizantes, iniciadores y co-iniciadores
30 de la polimerización, estabilizadores, materiales de liberación de fluoruro, agentes de aprestamiento, ingredientes antimicrobianos y retardadores del fuego.

De este modo, la base de resina puede incluir iniciadores y co-iniciadores y los ejemplos ilustrativos de tales compuestos, particularmente para el uso en aplicaciones dentales, son peróxido de benzoilo (BPO), canforquinona (CPQ), fenilpropanodiona (PPD), y N,N-di(2-hidroxietil)-p-toluidina (DEPT), éster etílico del ácido N,N-dimetil-p-aminobenzoico (DAEM).

El contenido en peso de otros constituyentes en el material compuesto está típicamente en el intervalo de 0-10%, tal como 0-5%, por ejemplo 0-4% ó 1-5%.

40 *Materiales del relleno dental*

En vista de lo anterior, la presente invención también proporciona un material de relleno dental en la forma de un material compuesto como se define anteriormente. En particular, el o los ingredientes rellenos del material
45 compuesto incluyen zirconia (ZrO_2) en la fase cristalina tetragonal metaestable o cúbica.

En una modalidad particularmente interesante, el material de relleno dental consiste de:

40-90% en peso de uno o más rellenos, en donde uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos incluyen zirconio metaestable en fase cristalina tetragonal o cúbica;

10-60% en peso de la base de resina polimerizable, la base de resina está basada en uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de ácido metacrílico (MA), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato de bisfenol-A-glicidilo (BisGMA), dimetacrilato
55 de bisfenol-A-propilo (BisPMA), dimetacrilato de uretano (UEDMA), y HEMA condensado con ácido butantetracarboxílico (TCB);

0-5% en peso de aditivos; y

60 0-4% en peso de solventes y/o agua.

Con el fin de evitar la curación prematura de la base de resina polimerizable puede ser ventajoso preparar y almacenar el material compuesto como un material de dos componentes destinados para el mezclado inmediatamente antes del uso.

65

Uso de los materiales compuestos

Los materiales compuestos pueden ser utilizados y son curados esencialmente como materiales compuestos convencionales del mismo tipo, excepto por el hecho de que la transformación martensítica debe ser permitida para ser controlada junto con la curación de la base de resina.

Se cree que la transformación martensítica, puede ser activada ya sea por medios físicos (por ejemplo, aplicación de presión mecánica, tensión, ultrasonido, irradiación Roentgen, microondas, ondas longitudinales, irradiación electromagnética, tal como luz, irradiación de infrarrojo cercano, calentamiento, etc.) o por medios químicos (modificación de la energía libre superficial al poner en contacto la superficie de las partículas del ingrediente relleno con un producto químico, por ejemplo, un constituyente del material compuesto o un aditivo tal como agua).

Se debe entender que la transformación martensítica del ingrediente relleno tendrá lugar preferentemente con la curación (polimerización y endurecimiento) de la base de resinas. No obstante, ya que los cristales son pequeños, la expansión debida a la transformación de fase no provocará deterioro de las propiedades mecánicas del compuesto curado. Por lo tanto, la transformación disparada por mecanismos lentos, por ejemplo, difusión de agua, dentro del compuesto curado o constitución de resistencia a la tracción interna por encogimiento a partir de la curación, sucederá después de la curación. El disparo de la transformación antes de la curación no es deseado, ya que el efecto de compensación de volumen será menor o se perderá dependiendo de cuánto se transforme antes de que sea iniciada la curación. Una nota especial puede ser realizada sobre el mecanismo de disparo de ultrasonido, ya que éste utiliza cavitación para disparar la transformación. Con el fin de tener cavitación, las moléculas deben ser capaces de moverse preferentemente por ejemplo, al menos en el estado parcialmente curado, de este modo el disparo de ultrasonido debe tener lugar preferentemente durante la curación del compuesto.

En una modalidad, la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos es iniciado por aplicación de ultrasonido. El ultrasonido es definido en la presente como la energía a una frecuencia en el intervalo de 10 kHz y 10 MHz. Más típicamente, el ultrasonido utilizado tiene una frecuencia en el intervalo de 10-1000 kHz, tal como 15-100 kHz, y los aparatos más convencionales funcionan en el intervalo de frecuencia de 15-50 kHz. Los ejemplos de aparatos convencionales son, por ejemplo, escaladores de ultrasonido para la eliminación de sarro dentro del consultorio dental.

El tratamiento de la fase metaestable en un líquido/fluido con ultrasonido (en el intervalo de 10-1000 kHz y con una energía mayor de 1 W/cm²) crea la micro-cavitación. La energía en estas cavidades es más alta que la barrera de activación, y dispara la transformación de fase. La energía es, introducida como radicales para realizar una modificación superficial o por colisión de las partículas rellenas.

Ejemplo

Tratamiento de los cristales de zirconia tetragonales con etanol en un baño de ultrasonido (400 kHz) crea una transformación de fase. Una dispersión de las partículas de zirconia en una base de resina puede ser transferida en fase por ultrasonido utilizando un escalador, un aparato utilizado por los dentistas para eliminar el sarro.

En otra modalidad, la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos es iniciada mediante la exposición de la superficie de o de los ingredientes rellenos a un disparo químico.

Con el fin de realizar una transformación de fase de un sistema donde la primera fase es metaestable, donde la barrera de activación es alta debido a una baja energía superficial de la primera fase, la barrera de activación puede ser disminuida por la modificación superficial. La activación de la transformación de fase puede ser realizada por la modificación superficial. La barrera de activación será la energía necesaria para realizar una modificación superficial que haga a la energía superficial de la fase, más alta (o que la haga más similar a la superficie de la segunda fase).

Ejemplo

Es bien sabido que el tratamiento de la zirconia tetragonal con compuestos químicos que comprenden al menos un par solo, pueden inducir transformaciones de fase. El mecanismo para este proceso no ha sido todavía probado, pero involucra cierta modificación superficial que dispara la transformación de fase. El agua (H₂O), la solución de ácidos y bases (por ejemplo, HClO₄ 5 M y NaOH 5 M) y glicerol probaron que disparan la conversión más grande de transformación de fase a 95°C en 120 horas. Otros solventes no acuosos como el acetonitrilo (CH₃CN), etanol (C₂H₅OH) y formamida (NH₂CHO) probaron que disparan una conversión más pequeña de la transformación de fase con las mismas condiciones. Los solventes no acuosos como el tolueno (C₆H₅CH₃) y el ciclohexano (C₆H₁₂) sin un par solo no pueden disparar una transformación de fase bajo las mismas condiciones).

Ejemplo

Las partículas de zirconia son dispersadas en una base de resina, las partículas de zirconia deben ser de un tamaño tal y con un contenido de impurificador que la fase acuosa transforma las partículas. La dispersión es luego mantenida seca en tubo. Cuando se aplica a un diente como un material de relleno, el agua proveniente del diente y de la humedad normal del aire en la boca, disparará la transformación de fase. En esta aplicación, la dispersión puede ser únicamente utilizada en una capa delgada, con el fin de proporcionar agua a las partículas de zirconia. Ya que los cristales son

pequeños, la expansión debida a la transformación de fase no provocará deterioro de las propiedades mecánicas del compuesto curado. Por lo tanto, la transformación disparada por mecanismos lentos, por ejemplo, difusión del agua dentro del compuesto curado, puede suceder después de la curación.

5 Otro ejemplo

Las partículas de zirconia son dispersadas en una base de resina con monómeros que liberan agua en el proceso de curación. Estos monómeros podrían contener un grupo amino y un grupo carboxilo, que un proceso de condensación, eliminan agua, por ejemplo, el ácido ω -aminocarboxílico o mediante una reacción de esterificación entre los monómeros que contienen un ácido y un grupo alcohol. Conforme comienza el proceso de curación, el agua, liberada del proceso de condensación, iniciará la transformación de fase de las partículas de zirconia y con esto compensará el encogimiento provocado por la polimerización.

En una variante, el disparador químico es un sustituyente de la base de resina polimerizable.

En otra variante más, el disparador químico es un producto que surge de la polimerización de la base de resina.

En otra modalidad más, la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos es iniciada por exposición de o los ingredientes rellenos a esfuerzo de tracción. El esfuerzo de tracción de 200 MPa para la zirconia sinterizada cerámica ha probado que dispara una transformación de fase. Después de la curación de los rellenos dentales, el esfuerzo de tracción de hasta 20 MPa es observado. La elaboración de partículas de zirconia metaestables más inestables reducirá la fuerza necesaria en la zirconia para inducir una transformación de fase.

25 Ejemplo

Una dispersión de zirconia en una base de resina puede ser curada por luz. La curación provocará un encogimiento que dará como resultado un esfuerzo de tracción que transformará la fase de las partículas de zirconia para reducir el esfuerzo.

30 Método de la invención

En vista de lo anterior, la presente invención también proporciona un método para controlar el encogimiento volumétrico de un material compuesto, después de la curación, que comprende el paso de:

- 35 (a) proporcionar un material compuesto que comprende uno o más rellenos y una base de resina polimerizable, en donde uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable de o de los ingredientes rellenos es al menos de 1.005;
- 40 (b) permitir que la base de resina se polimerice y se cure, y permitir que él o los ingredientes rellenos sufran una transformación martensítica a partir de la primera fase metaestable hasta la segunda fase estable.

Preferentemente, el o los ingredientes rellenos deben ser disparados para sufrir la transformación martensítica, ya sea simultáneamente con la curación o subsecuente a la curación, con el fin de beneficiarse completamente de la expansión volumétrica de o de los ingredientes rellenos.

En una modalidad, la transformación martensítica del o de los ingredientes rellenos es iniciada por aplicación de ultrasonido (10-1000 kHz). En este caso, la transformación martensítica es preferentemente disparada simultáneamente con o después de que se inicia la curación, pero antes de que se complete la curación.

En una modalidad más, la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos es iniciada por exposición de la superficie del o de los ingredientes rellenos a un disparo químico. En este caso, la transformación martensítica es preferentemente disparada simultáneamente con o después de que se inicie la curación, pero antes de que se complete la curación.

Más específicamente, la presente invención proporciona además un método de reconstrucción de un diente, que comprende el paso de

- 60 (a) preparar una cavidad en el diente;
- (b) rellenar la cavidad con un material de relleno dental como se definió anteriormente; y
- 65 (c) permitir que la base de resina del material de relleno dental se polimerice y se cure, y permitir que el o los ingredientes rellenos del material de relleno dental sufran una transformación martensítica a partir de una primera fase metaestable hasta una segunda fase estable.

El método anteriormente definido para la reconstrucción de un diente puede comprender en general algunos o todos los pasos obtenidos en el ejemplo 9.

En una modalidad, la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos es iniciada por aplicación de un ultrasonido (10-1000 kHz). En una modalidad más, la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos es iniciada por exposición de la superficie de o de los ingredientes rellenos a un disparador químico.

Más en general, la presente invención también se refiere a un material compuesto como se define en la presente, para el uso en medicina, en particular en odontología.

La presente invención también se refiere al uso de un ingrediente relleno para la preparación de un material compuesto, para la reconstrucción de un diente en un mamífero, dicho ingrediente relleno tiene una primera fase metaestable y es capaz de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable del ingrediente relleno, es al menos de 1.005. El ingrediente relleno y el material compuesto son preferentemente como se definen en la presente.

Iniciación combinada de la transformación martensítica y curación de la base de resina por medio de ultrasonido

Los presentes inventores han encontrado también que el inicio de la transformación martensítica del ingrediente relleno por medio de aplicación de ultrasonido, puede ser combinada ventajosamente con la curación de la base de resina por medio de ultrasonido.

Se cree que la aplicación de ultrasonido proporcionará la ventaja de que el proceso de curación que da como resultado una reducción neta del volumen de la masa entera, será contrarrestada con la contracción volumétrica provocada por la transformación martensítica del ingrediente relleno.

De este modo, en una modalidad adicional de los métodos anteriores, la polimerización de la base de resina es iniciada por aplicación de ultrasonido.

El ultrasonido aplicado es (como se describió anteriormente) típicamente en el intervalo de 10 kHz a 10 MHz, preferentemente en el intervalo de 15-50 kHz, tal como 20-50 kHz. Los dispositivos sónicos de menor frecuencia, pueden ser también utilizados debido a que la cavitación es realizada a partir de la propagación de ondas acústicas, no obstante, frecuencias menores de 15 a 20 kHz pueden ser escuchadas por el oído humano normal, y pueden ser por lo tanto inconvenientes de utilizarse.

Con respecto a la energía del ultrasonido aplicado, éste está típicamente en el intervalo de 0.1-500 W/cm², por ejemplo, 30-100 W/cm². La energía ultrasónica debe, por una parte, ser lo suficientemente alta para crear cavitación, y por otra parte, tan baja que el diente no se dañe. El ultrasonido es típicamente aplicado por medio de un escalador. El ultrasonido puede ser aplicado directamente sobre el volumen de la base de resina o indirectamente un medio que conduce las ondas sonoras hacia la resina. Para aplicaciones dentales, un medio adecuado podría ser el diente en el cual es colocado el material de relleno dental, o una matriz metálica típicamente utilizada para hacer cavidades en el diente molar.

La aplicación de ultrasonido con el objetivo de iniciar la polimerización tiene lugar típicamente por un periodo en el intervalo de 10-300 segundos, tal como 20-120 segundos.

Aunque se cree que ningún iniciador de la polimerización es estrictamente necesario, se cree que la base de resina polimerizable comprende ventajosamente un iniciador de la polimerización, por ejemplo, un iniciador de la polimerización seleccionado de compuestos que contienen grupo peróxido y de compuestos que contienen grupo azo (por ejemplo, AIBN).

Por otra parte se cree que los aceleradores/co-iniciadores de la polimerización (por ejemplo, EDMAB 4-dimetilaminobenzoato de etilo) pueden ser omitidos. Los co-iniciadores son a menudo agregados con el fin de conducir la iniciación a temperatura ambiente. Los materiales dentales no fotopolimerizables, convencionales, están basados en un sistema de resina de dos componentes. El iniciador, por ejemplo, peróxido de benzoilo, y el co-iniciador, por ejemplo, EDMAB 4-dimetilaminobenzoato de etilo, son mantenidos separados hasta el uso, donde las dos resinas son mezcladas entre sí. La adición del co-iniciador al iniciador hace posible curar los monómeros a temperatura ambiente. De este modo, de manera contraria a los materiales de relleno dental no fotopolimerizables, convencionales, los materiales de relleno dental de algunas de las modalidades de la presente invención pueden ser preparados, almacenados y embarcados como un sistema de un solo componente.

Las ventajas generales de este aspecto de la presente invención, son por ejemplo, que el ultrasonido tiene una profundidad de penetración grande en comparación con la curación normal con luz (curación por UV) utilizada en odontología, que el envasado de las partículas rellenas puede ser mejorado, y que la curación de la base de resina puede ser conducida mientras tiene lugar la transformación martensítica de o de los ingredientes rellenos. La aplicación del ultrasonido a una resina basada en relleno hace que las partículas rellenas se muevan y con esto permiten que la partícula encuentre el empaquetamiento óptimo en la cavidad. Esto significa que incluso grietas pequeñas en la cavidad, serán rellenas con partículas rellenas (y la resina monomérica).

La mayor parte de los monómeros orgánicos son preparados a partir de monómeros que contienen un doble enlace reactivo, que sufren reacciones de crecimiento de cadena o de adición. El método preparativo más directo es aquel iniciado por radicales. El ultrasonido a alta energía (al menos 1 W/cm²) crea cavitación. Conforme el ultrasonido pasa a través de un líquido, los ciclos de expansión ejercen presión negativa sobre el líquido, jalando las moléculas lejos una de la otra. Una vez realizada, la cavidad absorberá la energía y crecerá. Una vez que la cavidad ha crecido, ya sea a intensidades sónicas altas o bajas, ésta ya no puede absorber energía tan eficientemente. Si el aporte de energía, la cavidad ya no se sustentará a sí misma. El líquido circunvecino entra precipitadamente, y la cavidad implosiona. Es la implosión de la cavidad que crea un ambiente inusual para las reacciones químicas. La perturbación de las burbujas de la cavidad crea alta temperatura y presión, siendo esto establecido en la literatura como la razón para que los radicales sean producidos con ultrasonido. Los radicales inician luego la reacción de polimerización que conduce a un material dental completamente curado.

Curación de la base resina de un material de relleno dental por medio de ultrasonido

Los presentes inventores han encontrado también que la curación de los materiales de relleno dental por medio de ultrasonido, por sí misma proporciona ciertas ventajas sobre el uso de métodos convencionales de curación, en particular curación por UV, en particular en vista de que el hecho de que el ultrasonido tiene una gran profundidad de penetración en comparación con la luz normal (por ejemplo, luz UV).

De este modo, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método de reconstruir un diente, que comprende los pasos de:

(a) preparar una cavidad en el diente;

(b) rellenar la cavidad con un material de relleno dental que comprende una base de resina polimerizable; y

(c) aplicar ultrasonido al material de relleno dental para iniciar así la curación de la base de resina y del material de relleno dental.

Las provisiones con respecto a la frecuencia (10 kHz a 10 MHz), energía (0.1-500 W/cm²) y al tiempo de aplicación (100-300 segundos) son como se definen anteriormente.

El material de relleno es en particular como se definió anteriormente, de este modo en una modalidad, el material de relleno dental, comprende:

30-90% en peso de uno o más rellenos; y

10-70% en peso de la base de resina polimerizable.

Más particularmente, uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable de los ingredientes rellenos es al menos de 1.005.

Preferentemente, el o los ingredientes rellenos deben ser disparados para sufrir la transformación martensítica ya sea simultáneamente con la curación, o subsecuente a la curación, con el fin de beneficiarse completamente de la expansión volumétrica de o de los ingredientes rellenos. Más preferentemente, la transformación martensítica es preferentemente disparada simultáneamente con o después de que se inicia la curación, pero antes de que se complete la curación.

En una modalidad, tal o tales ingredientes rellenos incluyen preferentemente zirconia (ZrO₂) en fase cristalina cúbica o tetragonal metaestable, tales como aquellas donde la fase metaestable de la zirconia es estabilizada por impurificación con un óxido seleccionado de Y₂O₃, MgO, CaO, CeO₂ y Sc₂O₃. De este modo, el tamaño de partícula, el contenido, etc., de o de los ingredientes rellenos son como se definen adicionalmente aquí.

En una modalidad, no obstante, la base de resina polimerizable comprende un iniciador de la polimerización, por ejemplo, seleccionado de los compuestos que contienen grupo peroxi y los compuestos que contienen grupo azo (por ejemplo, AIBN).

Una población de partículas de zirconia

Se ha encontrado que la zirconia metaestable puede ser utilizada como un relleno particularmente adecuado en materiales compuestos. En particular, se ha encontrado que la zirconia que es capaz de permitir una transformación martensítica a una segunda fase estable, es particularmente útil con el fin de contrarrestar el encogimiento que ocurre normalmente en los materiales compuestos.

De este modo, un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una población de partículas de zirconia que tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-2000 nm, estando presentes dichas partículas en

una primera fase metaestable, y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, la transformación es efectuada a un grado de al menos 80% dentro de 300 segundos, cuando se prueba en la “Prueba de Transformación de Partículas de Zirconia” definida en la presente.

5 Además, la presente invención se refiere también al método para preparar tales poblaciones de partículas de zirconia.

10 Las partículas de zirconia de las poblaciones anteriormente definidas están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable. Preferentemente, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable de las partículas de zirconia es al menos de 1.005, tal como al menos 1.01, o incluso al menos 1.02 o al menos 1.03.

15 Como se mencionó anteriormente, las partículas de la población del primer aspecto de la invención están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, siendo efectuada dicha transformación a un grado de al menos 80% dentro de 300 segundos, cuando se prueba en la “Prueba de Transformación de Partículas de Zirconia” definida en la presente. Preferentemente, la transformación es efectuada a un grado de 80% dentro de 10-100 segundos, tal como dentro de 20-60 segundos.

20 De este modo, cuando se consideran diversas formas cristalinas y tamaño de partículas de las partículas de zirconia, es relevante tomar en consideración los dos requerimientos principales:

1. un primer requerimiento para las partículas de zirconia es que la segunda fase cristalina de las mismas, dentro del intervalo de tamaño de partículas seleccionadas, sea “estable” bajo condiciones “estándares”, por ejemplo presión estándar (101.3 kPa) y al menos una temperatura en el intervalo de 10-50°C, por ejemplo correspondiente a las condiciones bajo las cuales el producto (típicamente un material compuesto) es utilizado.
2. un segundo requerimiento para las partículas de zirconia, es que una fase cristalina metaestable de las partículas de zirconia pueda existir bajo las mismas condiciones “estándares”.

30 Para la zirconia en la fase cristalina cúbica o tetragonal metaestable, el tamaño de partícula está preferentemente en el intervalo de 50-2000 nm, aunque se cree que un tamaño de partícula medio en el intervalo de 50-1000 nm proporciona el mejor balance entre las propiedades ópticas y estructurales.

35 Las partículas de zirconia son capaces de sufrir la transformación martensítica bajo la influencia del ultrasonido. Las partículas de zirconia pueden también sufrir la transformación martensítica después de la exposición a un disparador químico.

40 En vista de lo anterior, el o los ingredientes rellenos incluyen preferentemente zirconia (ZrO_2) en la fase cristalina cúbica o tetragonal metaestable.

La estabilización de la fase metaestable puede por ejemplo, ser lograda mediante impurificación, mediante modificación superficial de la zirconia, etc., como se explica anteriormente en la presente.

45 *Modalidades*

Con el fin de obtener partículas de zirconia, que pudieran sufrir una transformación de fase rápida, un área superficial grande, por ejemplo 10-250 m²/g o incluso mejor 50-200 m²/g, de las partículas, es preferida y también es obtenida por los medios descritos en la presente.

50 De este modo, un aspecto adicional de la invención se refiere a una población de partículas de zirconia que tienen un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 50-2000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 10-250 m²/g estando presentes las partículas en una primera fase metaestable, y siendo capaces de sufrir una transformación martensítica hasta una fase estable.

55 Preferentemente, esta población de partícula de zirconia, permite que sea efectuada una transformación martensítica a un grado de al menos 80% de 300 segundos, cuando se prueba en la “Prueba de Transformación de Partículas de Zirconia” definida en la presente.

60 Como se mencionó anteriormente, el tamaño de partícula promedio está típicamente en el intervalo de 50-2000 nm, tal como en el intervalo de 50-1000 nm, en particular 100-600 nm.

65 Aunque el tamaño de partícula de las partículas de zirconia están en general en el intervalo de 50-2000 nm, se cree que las partículas pueden comprender dominios cristalinos más pequeños con una red cristalina homogénea. En consecuencia, se prefiere que las partículas tengan tamaños de dominio cristalino en el intervalo de 8-100 nm, tal como en el intervalo de 8-50 nm, tal como 8-20 nm.

ES 2 307 170 T3

Además, se cree que las partículas de zirconia pueden tener ventajosamente una cierta porosidad, con el fin de permitir una transformación rápida (como se describe en la presente). De este modo, el tamaño de poro promedio de las partículas está preferentemente en el intervalo de 10 a 50 nm.

- 5 Con respecto a la porosidad, se cree que las partículas de zirconia, que tienen una porosidad en el intervalo de 0.1-20%, tal como 0.2-10%, son particularmente interesantes.

Las poblaciones particularmente interesantes son aquellas donde las partículas de zirconia tienen:

- 10 a. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-2000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 10-250 m²/g, o
- b. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-1000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 10-250 m²/g, o
- 15 c. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 10-250 m²/g, o
- d. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-2000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-200 m²/g, o
- 20 e. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-1000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-200 m²/g, o
- 25 f. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-200 m²/g, o
- g. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-2000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-80 m²/g, o
- 30 h. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-1000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-80 m²/g, o
- i. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-80 m²/g, o
- 35 j. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-2000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 75-150 m²/g, o
- k. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-1000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 75-150 m²/g, o
- 40 l. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 75-150 m²/g, o
- 45 m. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-2000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 125-200 m²/g, o
- n. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50-1000 nm y un área superficial BET en el intervalo de 125-200 m²/g, o
- 50 o. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 125-200 m²/g, o
- 55 p. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-350 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-80 m²/g, o
- q. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 250-500 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-80 m²/g, o
- 60 r. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 400-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 50-80 m²/g, o
- s. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-350 nm y un área superficial BET en el intervalo de 75-150 m²/g, o
- 65 t. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 250-500 nm y un área superficial BET en el intervalo de 75-150 m²/g, o

ES 2 307 170 T3

- u. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 400-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 75-150 m²/g, o
- v. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 100-350 nm y un área superficial BET en el intervalo de 125-200 m²/g, o
- w. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 250-500 nm y un área superficial BET en el intervalo de 125-200 m²/g, o
- x. un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 400-600 nm y un área superficial BET en el intervalo de 125-200 m²/g, o

Preparación de una población de partículas de zirconia

Las poblaciones de las partículas definidas anteriormente, pueden ser preparadas mediante uno de los métodos descritos en lo subsiguiente.

Método A

Un método para la preparación de una población de partículas de zirconia, definidas anteriormente involucra el calentamiento de la zirconia amorfa dentro de un intervalo de temperatura estrecho. De este modo, la presente invención proporciona un método para la preparación de una población de partículas de zirconia, como se definen anteriormente, dicho método comprende el paso de calentar una muestra de zirconia amorfa a una temperatura dentro de la temperatura de formación de cristales y no más alta que la temperatura de transición de la zirconia de tetragonal a monoclinica, pudiendo ser determinadas ambas por DSC o XRD. El calentamiento de una muestra a una temperatura que está por debajo de la temperatura de formación de cristales conducirá a una muestra con pocos o con nada de cristales sin posibilidad de transformación de fase. El calentamiento de una muestra a una temperatura que es mucho más alta (por ejemplo, 200 K mayor) que la formación de cristales convertirá gradualmente la muestra de la fase tetragonal a una fase monoclinica. No obstante, esto puede ser preferentemente realizado mediante calentamiento a una temperatura algo más alta (es decir, 20°C) que la temperatura de formación de cristales. Esto asegura que la zirconia sea transformada del sistema amorfo al estado tetragonal.

El procesamiento de calentamiento puede ser realizado a impresión estándar de aire normal, pero preferentemente el aire seco, debido a que la humedad (agua) promueve la fase monoclinica de la zirconia. Un flujo de aire seco es por lo tanto preferible, aunque otras atmósferas inertes anhidras tales como nitrógeno, argón y helio podrían ser también utilizadas. Ya que es necesario un calentamiento controlado con el fin de no crear el disparo fallido, dependiendo del horno, es útil una rampa de calentamiento de 5°C. Una vez que se alcanza la temperatura al punto de endurecimiento, la muestra debe ser mantenida a esa temperatura por un tiempo prolongado (es decir 30-120 minutos) suficientemente para hacer posible que ocurra el proceso de cristalización, pero no de vaciado prolongado (es decir 8 horas) ya que la sinterización de los cristales podría crear demasiada fase monoclinica.

Preferentemente, las partículas de zirconia amorfa tienen un área superficial en el intervalo de 250-550 m²/g, 250-450 m²/g, tal como en el intervalo de 350-550 m²/g, o 350-550 m²/g.

Tal zirconia amorfa puede ser sintetizada a partir de un zirconato, por ejemplo ZrOCl₂·8H₂O, mediante precipitación con una solución básica, por ejemplo, una solución de NH₃. Después de la precipitación, la zirconia es preferentemente digerida en el líquido madre a un pH constante en el intervalo de 6-10, tal como en el intervalo de 8.0-10.0, por un periodo adecuado de tiempo, por ejemplo, en el intervalo de 120-240 horas, tal como en el intervalo de 200-240 horas. Alternativamente, la zirconia amorfa es sintetizada a partir de un zirconato, por ejemplo, ZrOCl₂·8H₂O, mediante precipitación con una solución alcalina a pH 10, por ejemplo, solución concentrada de NH₃. Después de la precipitación, la zirconia, es preferentemente digerida bajo reflujo (a 100°C) en el líquido madre por un periodo de tiempo adecuado, por ejemplo en el intervalo de 6-24 horas, tal como en el intervalo de 8-20 horas.

Método B

Otro método para la preparación de una población de partículas de zirconia, anteriormente definida, involucra el paso de formación de una suspensión de un polvo de cristales tetragonales pequeños de zirconia, en una base acuosa fuerte, por ejemplo, base de alcali tal como KOH o NaOH bajo reflujo por 24 horas. Los cristales son luego desarrollados en una suspensión de base fuerte (1-5 M) hasta un tamaño, donde la energía aparente de los cristales se vuelva comparable a la energía superficial que estabiliza la fase tetragonal, de este modo, se disminuye la barrera de activación. Los cristales son desarrollados bajo condiciones hidrotérmicas, por ejemplo, altas temperaturas en el intervalo 150-200°C utilizando un reactor cerrado (un autoclave, reactor a presión) únicamente con el uso de presión de vapor acuoso (debido al calentamiento), que crea presiones hasta de 20 barías. Bajo esas condiciones tiene lugar una resolvatización y reprecipitación. Para obtener cristales lo suficientemente grandes las partículas de zirconia deben permanecer en el reactor a presión por 24 horas.

Preferentemente, la suspensión es calentada por un periodo no menor de 2 horas.

Materiales compuestos

En general, las poblaciones de partículas definidas anteriormente se cree que son partículas útiles como ingredientes rellenos en materiales compuestos. En particular, las partículas de zirconia de la presente invención son útiles para aplicaciones donde el encogimiento volumétrico después de la curación del material compuesto sería de otro modo indeseable o incluso prohibido.

Más particularmente, la presente invención proporciona un material compuesto que comprende uno o más rellenos (incluyendo las partículas de zirconia, definidas en la presente) y una base de resina polimerizable.

Una característica particular de la presente invención es que la transformación martensítica de las partículas de zirconia puede ser provocada por un mecanismo de disparo.

De este modo, en una modalidad preferida del material compuesto, la base de resina, después de la polimerización y en ausencia de cualquier efecto de compensación provenientes de las partículas de zirconia, provoca un encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) del material compuesto de al menos 0.50%, y en donde el material compuesto, después de la polimerización de la base de resina, y después de la transformación de fase de las partículas de zirconia, muestra un encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) de al menos 0.25%-punto menos que el encogimiento volumétrico no compensado (ΔV_{resina}) provocado por la base de resina. Más particularmente, el encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) es al menos de 1.00%, tal como de al menos 1.50%, y el encogimiento volumétrico (ΔV_{total}) es al menos de 0.50%-punto menos, tal como 1.00%-punto menos que el encogimiento volumétrico no compensado.

El material compuesto comprende típicamente 5-95%, ó 10-90% en peso de uno o más rellenos (incluyendo las partículas de zirconia) y 5-95%, ó 10-90% en peso de la base de resina polimerizadamente, en particular 30-95% o 30-90% en peso de uno o más rellenos, y 5-70% o 10-70% de la base de resina polimerizable.

Calculado en volumen, el material compuesto comprende típicamente 20-80% en volumen de uno o más rellenos (incluyendo partículas de zirconia) y 20-80% en volumen de la base de resina polimerizadamente, tal como 25-80% o 25-75% en volumen de uno o más rellenos, y de 25-75% en volumen de la base de resina polimerizable.

Preferentemente, el material compuesto está sustancialmente libre de solvente y libre de agua. Por el término “sustancialmente libre de solvente y libre de agua” se entiende que el material compuesto comprende menos de 4.0%, tal como menos de 1.0% o menos de 0.5% en peso de solvente y/o agua.

Alternativamente, la presente invención proporciona un material compuesto que comprende uno o más rellenos (incluyendo partículas de zirconia) y una base de resina polimerizadamente, en donde uno o más rellenos comprenden zirconia metaestable en la fase cristalina tetragonal o cúbica, en donde la base de resina, después de la polimerización y en ausencia de cualquier efecto de compensación proveniente de las partículas de zirconia, provoca un encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) del material compuesto de al menos 0.50% y en donde el material compuesto, después de la polimerización de la base de resina y después de la transformación de fase de uno o de los ingredientes rellenos, muestra un encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) de al menos 0.25%-menos que el encogimiento volumétrico no compensado (ΔV_{resina}) provocado por la base de resina.

Es aparente que uno o más rellenos, y en particular las partículas de zirconia, sean constituyentes importantes del material compuesto. Los rellenos son en general descritos anteriormente bajo el título “rellenos/ingredientes rellenos”.

Uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el cual (para los fines de esta sección) incluye al menos las partículas de zirconia. El término “ingrediente relleno” está destinado a significar el relleno o una fracción del relleno que tiene propiedades físicas particulares, a saber la habilidad inherente de compensar (por expansión) el encogimiento volumétrico provocado por la polimerización y la curación de la base de resina.

Las partículas de zirconia constituyen típicamente 20-100% del peso total de uno o más rellenos, por ejemplo, 30-100%, tal como 40-100% ó 50-100%.

Cuando se calcula con base en el peso total del compuesto, las partículas de zirconia constituyen típicamente 15-90% del peso total del material compuesto, por ejemplo, 25-90%, tal como 30-90%, más específicamente 60-85%.

Otro constituyente importante del material compuesto es la base de resina polimerizable que es descrita con detalle bajo la “base de resina polimerizable”.

El material compuesto puede comprender otros constituyentes como se describe bajo “otros constituyentes del material compuesto”.

La población de partículas de zirconia, es particularmente útil en conexión con el material de relleno dental, ver por ejemplo bajo “Materiales de relleno dentales”. El uso general de la población de partículas de zirconia en materiales compuestos es descrita anteriormente bajo el título “Uso de los materiales compuestos”.

ES 2 307 170 T3

El inicio de la transformación martensítica de la población de partículas de zirconia por medio de aplicación de ultrasonido, puede ser ventajosamente combinado con la curación de la base de resina por medio de ultrasonido, ver, por ejemplo, bajo el título “Inicio combinado de la transformación martensítica y curación de la base de resina por medio de ultrasonido”.

Ejemplos

Prueba de Transformación de Partículas de Zirconia

Se prepara un material compuesto de prueba mediante el mezclado de 65% en volumen de las partículas de zirconia que van a ser probadas, y 35% en volumen de un sistema de resina polimérica (36% (p/p) BisGMA, 43.35% (p/p) UDMA, 20% (p/p) TEGDMA, 0.3% (p/p) camforquinona (CQ), 0.3% (p/p) éster etílico del ácido N,N-dimetil-p-amino-benzoico (DABE y 0.05% (p/p) de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (BHT)).

El material compuesto de prueba es acomodado en una cavidad cilíndrica que tiene un diámetro de 4 mm y una profundidad de 20 mm a 37°C. Es aplicado ultrasonido utilizando un escalador de ultrasonido EMS PIEZON Master 400 TM (28.5 kHz; 100 W/cm²) por 300 segundos. La punta del escalador ultrasónico es colocada directamente dentro de la mezcla.

La transformación de fase es medida con el uso de XRD de polvo. La fracción volumétrica de la zirconia monoclinica V_m puede ser determinada a partir de las siguientes relaciones:

$$X_m = (I_m(111) + I_m(11-1)) / (I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111))$$

$$V_m = 1.311 X_m / (1 + 0.311 X_m)$$

Donde $I_m(111)$ e $I_m(11-1)$ son las intensidades lineales de los picos (111) y (11-1) para la zirconia monoclinica e $I_t(111)$ es la intensidad del pico (111) para la zirconia tetragonal.

Preparación de ingredientes del relleno

Ejemplo 1

Zirconia nanométrica tetragonal

Se describe un método para elaborar la zirconia nanométrica tetragonal (ZrO_2) en lo subsiguiente. Se elaboró una solución de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0.5 M a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y agua pura. La zirconia amorfa $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ fue precipitada con NH_3 1.5 M a un pH constante de 10. La mezcla se dejó en agitación magnética por 10 días. El precipitado se lavó luego con agua pura y la torta de filtro prensa fue luego calentada a 120°C toda la noche. La torta fue luego triturada hasta obtener un polvo blanco fino y se colocó en un horno con atmósfera anhidra a 450°C.

Ejemplo 2

Zirconia nanométrica tetragonal

Se describe un método para elaborar la zirconia nanométrica tetragonal (ZrO_2) en lo subsiguiente. Se elaboró una solución de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0.5 M a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y agua pura. La zirconia amorfa $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ fue precipitada con NH_3 1.5 M a un pH constante de 10. La mezcla se dejó en agitación magnética por 10 días. El precipitado se lavó luego con agua pura hasta que no se detectaron iones cloruro y finalmente con etanol al 96%. La torta de filtro prensa es luego secada en un horno a 60°C toda la noche. La torta es luego triturada hasta obtener un polvo blanco fino. Para obtener partículas, que puedan sufrir una transformación de fase rápida, es preferida un área superficial grande por ejemplo de 250-550 m²/g, mejor aún 350-550 m²/g del polvo. El polvo es luego calentado en un horno con atmósfera anhidra por 2 horas con una rampa de 4 horas hasta la temperatura de formación de cristales (460°C para este lote) del polvo de zirconia amorfa. La temperatura de formación de cristales es determinada por DSC del polvo de zirconia amorfo.

Ejemplo 3

Preparación de zirconia micrométrica tetragonal estabilizada con ytria

En lo subsiguiente, se describe un método de elaboración de la zirconia micrométrica tetragonal (ZrO_2) estabilizada con ytria. Se preparó una solución mediante la disolución de 1.5% (mol) de Y_2O_3 y 98.5% (mol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua caliente pura (90°C). La solución se dejó luego enfriar hasta la temperatura ambiente. La solución se diluyó luego con etanol y se agregó gota a gota a una solución de NH_3 1.5 M. Esto dio como resultado la precipitación de los iones zirconio e ytrio en sus formas de hidróxido. El precipitado se filtró de la solución utilizando un embudo Buch-

ner. El filtrado se enjuagó varias veces mediante la resuspensión de éste en etanol agitando manualmente y filtrando subsecuentemente. El precipitado fue luego secado en un mortero mediante molienda constante utilizando un pistilo. El mortero y pistilo fueron precalentados a 130°C antes de la molienda. El polvo seco fue subsecuentemente calcinado a 600°C por 2 horas. El polvo calcinado fue luego suspendido en agua pura, y el recipiente que contenía la suspensión fue sometido a ultrasonido por 12 horas para romper los aglomerados en el polvo. La suspensión se dejó asentar por 15 horas para que las partículas más grandes se separaran. El sobrenadante fue removido y floculado al cambiar el pH de la solución a 10. Los flóculos resultantes fueron secados utilizando un mortero de alúmina continuamente calentado, sobre una placa caliente para dar el polvo seco final. El polvo fue luego calentado en un horno a 1200°C para que se desarrollaran los cristales al tamaño de 100 nm, que es el tamaño crítico para la zirconia estabilizada con Y_2O_3 al 1.5%. El micropolvo resultante se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Ejemplo 4

Zirconia micrométrica tetragonal estabilizada con ytria

En lo subsiguiente, se describe un método de elaboración de la zirconia micrométrica tetragonal (ZrO_2) estabilizada con ytria. Se preparó una solución mediante la disolución de 1.5% (mol) de Y_2O_3 y 98.5% (mol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua caliente pura (90°C). La solución se dejó luego enriar hasta la temperatura ambiente. La solución se diluyó luego con etanol y se agregó gota a gota a una solución de NH_3 1.5 M. Esto dio como resultado la precipitación de los iones zirconio e ytrio en sus formas de hidróxido. El precipitado se filtró de la solución utilizando un embudo Buchner. El filtrado se enjuagó varias veces mediante la resuspensión de éste en etanol agitando manualmente y filtrando subsecuentemente. El precipitado fue luego secado en un mortero mediante molienda constante utilizando un pistilo. El mortero y pistilo fueron precalentados a 130°C antes de la molienda. El polvo amorfo es luego suspendido en agua pura, y el recipiente que contenía la suspensión fue sometido a ultrasonido por 12 horas para romper los aglomerados en el polvo. La suspensión se dejó asentar por 15 horas para que las partículas más grandes se separaran. El sobrenadante fue removido y floculado al cambiar el pH de la solución a 10. Los flóculos resultantes fueron secados utilizando un mortero de alúmina continuamente calentado, sobre una placa caliente para dar el polvo seco final. El polvo amorfo es luego calentado en un horno a 450°C (la temperatura identificada de formación de cristales) para que el cristal se desarrollara hasta el tamaño de 100 nm, que es el tamaño crítico para la transformación de fase para la zirconia estabilizada con Y_2O_3 al 1.5%. El micropolvo resultante se deja enfriar a la temperatura ambiente.

Ejemplo 5

Síntesis hidrotérmica de zirconia nanométrica tetragonal

Una solución de $ZrOCl_2$ 0.1 M es elaborada a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y agua pura. La zirconia amorfa es precipitada mediante la adición de KOH 10 M hasta que se alcanza un pH de 13.5. La suspensión se calienta luego a reflujo por 24 horas, con lo cual se crean cristales tetragonales pequeños. Las partículas de zirconia son filtradas sobre un Nytran de 0.2 micrómetros y se lava con agua pura hasta que no pudieron ser detectados iones cloruro. Las partículas son luego lavadas con etanol al 96% y se secan en un horno a 60°C toda la noche. La torta de filtro es triturada con mortero y pistilo en un polvo blanco fino. El polvo blanco fino de cristal tetragonal pequeño es transferido a un recipiente de teflón y suspendido en KOH 5 M. El recipiente es colocado en un autoclave sellado y es calentado a 170°C por 24 horas. La suspensión se filtra sobre un filtro Nytran de 0.2 micrómetros y se lava con agua pura y etanol. El polvo se seca en un horno a 60°C.

Ejemplo 6

Zirconia nanométrica tetragonal

En lo subsiguiente se describe un método para elaborar la zirconia nanométrica tetragonal (ZrO_2). Se elabora una solución de $ZrOCl_2$ 0.5 M a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y agua pura. La zirconia amorfa $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ es precipitada con una solución concentrada de NH_3 a un pH constante de 10.0. La mezcla se deja con agitación mecánica por 12 horas bajo reflujo. El precipitado se lava luego con agua pura hasta que no se detectan iones cloruro y finalmente con etanol al 96%. La torta de filtro prensa se seca luego en un horno a 60°C toda la noche. La torta se tritura luego hasta un polvo blanco fino. Para obtener partículas que puedan sufrir una transformación de fase rápida, se prefiere un área superficial grande, por ejemplo de 250-550 m²/g mejor aún de 350-550 m²/g del polvo. El polvo es luego calentado en un horno con atmósfera seca por 2 horas con una rampa de 4 horas hasta la temperatura de formación de cristales (443°C para este lote) del polvo de zirconia amorfo. La temperatura de formación de cristales fue determinada mediante DSC del polvo de zirconia amorfo.

Ejemplo 7

Preparación de un material compuesto

Un ejemplo de la base de resina se describe en lo subsiguiente. La resina utilizada en este ejemplo consistió (todo en % en peso) de 49% de Bis-GMA (dimetacrilato de bisfenol-A-glicidilo), 49% de TEGDMA (dimetacrilato de trietilenglicol), 0.2% de CPQ (camforquinona), 1% de EDMAB (4-dimetilaminobenzoato de etilo), 0.8% de Norbloc 7966 (2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenil)-H-benzotriazol.

ES 2 307 170 T3

El encogimiento de esta base de resina con aproximadamente 80% (% en peso) o 55% (% en volumen) de partículas rellenas sin transformación de fase, puede ser medida utilizando un aparato Watts a 2%, dando de este modo un encogimiento del monómero de 5% (% en volumen). Esto fue comenzado con el uso de partículas de zirconia de expansión de transformación de fase (con una expansión de 4.4%), dando una expansión menor de 0.17%. En este ejemplo, la composición de ambos tipos de partículas rellenas utilizadas fueron 85% (en peso) de partículas con un tamaño medio de 0.1 μm y 15% (en peso) de partículas con un tamaño medio de 15 nm.

Un ejemplo del tratamiento superficial de un material dental compuesto se describe en lo subsiguiente. El material relleno es tratado con una combinación de un agente de superficie de compatibilización con resina, y un agente, capaz de aumentar la resistencia en el material de la invención mediante copolimerización de los grupos de tratamiento superficial. El agente de compatibilización de resina utilizado para las partículas de zirconia dadas en los ejemplos, es el maleato de mono(polietilenglicol). El agente fue aplicado mediante la dispersión de las partículas de zirconia en una solución acuosa del agente. El agente de reforzamiento preferido es el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano el cual fue aplicado en una solución en pentano del agente.

El relleno y la resina son mezclados y están luego listos para el uso.

Ejemplo 8

Transformación martensítica por medio de ultrasonido

En la formación de una restauración utilizando el material compuesto dado en el Ejemplo 1, la superficie del diente es preparada mediante la eliminación de cualquier porción del esmalte del diente y, si es necesario, la dentina, que esté cariada o dañada. Es formada luego una muesca de retención en la dentina si es necesario para mantener la restauración sobre el diente. El practicante agrega luego opacificantes y pigmentos para igualar el color del material compuesto con el color del diente. El material compuesto es luego constituido sobre la superficie del diente para reemplazar cualquier material perdido. Una vez que el practicante está satisfecho con la apariencia de la restauración, el material compuesto es expuesto a una fuente de luz visible para curar la resina y activar el adhesivo mediante reticulación de la matriz polimérica. Mientras que se aplica la luz de curación y el escalador ultrasónico con una frecuencia de 42 kHz, ésta se utiliza continuamente sobre el diente tratado. El escalador es utilizado sobre el diente entero para lograr una transformación de fase homogéneamente de las partículas de zirconia. Después de que el material compuesto se ha curado, la superficie es pulida.

Ejemplo 9

Procedimiento completo

En lo subsiguiente, es ilustrado un procedimiento completo para ser utilizado por un dentista.

Paso #	Procedimiento	Comentarios
1	Diagnóstico de caries dental	Inspección visual: Blanqueo de la superficie del esmalte y decoloración. Puede ser observada pérdida de minerales con rayos X
2	Eliminación con fresa del esmalte infectado	Regla: eliminar el esmalte hasta que la dentina no infectada pueda ser observada a todo lo largo del perímetro de la cavidad

ES 2 307 170 T3

3	Excavar la dentina infectada	Regla: la sonda no se adhiere en ningún sitio en el tejido de la dentina
4	Determinar si la pulpa y el canal de la raíz está infectado	Si ocurre la penetración durante la excavación en el paso 3, la pulpa está infectada
5	Excavación pulpal y del canal de la raíz	Eliminación mecánica de todo el tejido suave en la pulpa y todo el canal de la raíz (→ abertura apical menos 1-2 mm)
6	Desinfección y esterilización del canal de la raíz	
7	Aplicación de cemento al canal de la raíz	Hace que el relleno se adhiera a los lados del canal de la raíz
8	Relleno del canal de la raíz	Normalmente gutapercha
9	Preparación para varillas de retención	Perforación de canal cónico que se ajusta a la varilla de titanio
10	Aplicación de cemento para varilla de retención	
11	Insertión de varilla de retención ajustada	Debe dejar espacio para la capa de material compuesto
12	Determinación de la clase de cavidad	
13	Preparación de la cavidad	Regla: tan pequeña como sea posible, pero con formas que eviten debilitar las propiedades intrínsecas del diente

ES 2 307 170 T3

5	14	Elección del color para el material compuesto	Tan similar al diente como sea posible en cuanto a color y opacidad
10	15	Elección y ajuste de la matriz dental	Con el fin de restaurar la forma normal
15	16	Grabado al ácido del esmalte y la dentina	Unión mecánica en los prismas del esmalte y los túbulos de dentina. Puede no ser necesario en el caso de ausencia de encogimiento del material compuesto
20	17	Aplicar material compuesto	Podría ser en más de una capa - lo que significa que los pasos 17-19 tienen que ser repetidos hasta que haya sido alcanzado suficiente volumen del relleno
25	18	Inicio de la curación con UV para polimerizar el material compuesto	Mientras se inicia el paso 19
30	19	Inicio de la transformación de fase por ultrasonido	El encogimiento mayor ocurre durante el endurecimiento del material de relleno en los primeros 3 a 4 minutos. En la siguiente hora el relleno se encoge aproximadamente 1%. De modo que el ultrasonido debe ser utilizando típicamente por aproximadamente 60 segundos. La energía del ultrasonido debe ser lo suficientemente alta para disparar la transformación, y lo suficientemente baja para no dañar el tejido viviente. La frecuencia de disparo es dada como 28.5 kHz

20	Eliminación del exceso de material compuesto	
21	Pulido de relleno del material compuesto	Si el material compuesto se contrae, esto puede ser pospuesto con el fin de dejar que ocurra la expansión higroscópica antes del pulido

Ejemplo 10

Curación ultrasónica de un material de relleno dental a temperatura ambiente

Se preparó un material de relleno dental que consistía de 9.980 g de bis-GMA y 9.975 g de TEGDMA. El material (una solución) es dejado toda la noche a vacío para evaporar el aire absorbido en la solución del monómero. Se toma una porción pequeña de 3 g de la solución dentro de un frasco de vidrio pequeño con 63 mg de peróxido de benzoilo. Se utiliza una bocina ultrasónica con una energía de 100 W/cm² por 60 segundos para curar la mezcla.

Ejemplo 11

Curación ultrasónica de un material de relleno dental en una cavidad

Se prepara un material de relleno dental que consiste de 4.101 g de bis-GMA y 0.661 g de TEGDMA, y se agregan 71 mg de peróxido de benzoilo y 8.060 g de sílice (recubierto superficialmente con 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano). El material (una solución) se deja toda la noche a vacío para evaporar el aire absorbido en la solución monomérica. Una parte del material se coloca en un orificio cilíndrico pequeño perforado en un diente extraído. El orificio tiene un diámetro de 2.5 mm y una profundidad de 5 mm y está destinado a simular una cavidad. Un escalador ultrasónico con una energía de 100 W/cm² es utilizado por 60 segundos para curar la mezcla. La curación con el escalador es realizada mediante movimiento de la punta del escalador ultrasónico sobre la superficie del diente no dañado.

Ejemplo 12

Curación ultrasónica mientras que se transforman de fase las partículas de zirconia en un material dental en cavidad

Se prepara un material de relleno dental que consiste de 4.101 g de bis-GMA y 0.661 g de TEGDMA, y se agregan 71 mg de peróxido de benzoilo y 18.010 g de partículas de zirconia (recubiertas superficialmente con maleato de mono(poli-etilenglicol)). Las partículas de zirconia (como se describen en el Ejemplo 1, sufren transformación por aplicación de energía proveniente de un escalador ultrasónico. El material (solución) fue dejado toda la noche a vacío para evaporar el aire absorbido en la solución monomérica. Una parte del material se coloca en un orificio cilíndrico pequeño perforado en un diente extraído, como en el Ejemplo 11. Un escalador ultrasónico con una energía de 100 W/cm² es utilizado por 60 segundos para curar la mezcla. La curación con el escalador se realiza mediante el movimiento de la punta del escalador ultrasónico sobre la superficie del diente no dañado. Al mismo tiempo, se inicia la transformación de fase de las partículas de zirconia por el ultrasonido, y de este modo es realizado un relleno dental estable en volumen.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende uno o más rellenos y una base de resina polimerizable, **caracterizado** porque uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica a una segunda fase estable, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable del o de los ingredientes rellenos es al menos de 1.005.
2. El material compuesto de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la base de resina, después de la polimerización y en ausencia de cualquier efecto de compensación proveniente de uno o más ingredientes rellenos, provoca un encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) de material compuesto de al menos 0.50%, y en donde el material compuesto, después de la polimerización de la base de resina y después de la transformación de fase del o de los ingredientes rellenos, muestra un encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) de al menos 0.25%-punto menos que el encogimiento volumétrico no compensado (ΔV_{resina}) provocado por la base de resina.
3. El material compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque comprende:
 - 30 a 95% en peso de uno o más rellenos; y
 - 5 a 70% en peso de la base de resina polimerizable.
4. El material compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque comprende menos de 4% (p/p) de solventes y/o agua.
5. Un material compuesto que comprende uno o más rellenos y una base de resina polimerizable, **caracterizado** porque uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos incluyen zirconia metaestable en la fase cristalina tetragonal o cúbica, en donde la base de resina, después de la polimerización y en ausencia de cualquier efecto de compensación proveniente de uno o más ingredientes rellenos, provoca un encogimiento volumétrico (ΔV_{resina}) del material compuesto de al menos 0.50%, y en donde el material compuesto, después de la polimerización de la base de resina y después de la transformación de fase del o de los ingredientes rellenos, muestra un encogimiento volumétrico total (ΔV_{total}) de al menos 0.25%-punto menos que el encogimiento volumétrico no compensado (ΔV_{resina}) provocado por la base de resina.
6. El material compuesto de conformidad con la reivindicación 5, **caracterizado** porque comprende:
 - 30 a 95% en peso de uno o más rellenos; y
 - 5 a 70% en peso de la base de resina polimerizable.
7. El material compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, **caracterizado** porque comprende menos de 4% (p/p) de solventes y agua.
8. El material compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es un material de relleno dental.
9. El material de relleno dental de conformidad con la reivindicación 8, **caracterizado** porque el o los ingredientes rellenos del material compuesto incluyen zirconia (ZrO_2) en la fase cristalina cúbica o tetragonal metaestable.
10. El material de relleno dental de conformidad con la reivindicación 9, **caracterizado** porque consiste de:
 - 40 a 85% en peso de uno o más rellenos, en donde uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos incluyen zirconia metaestable en la fase cristalina tetragonal o cúbica;
 - 15 a 60% en peso de la base de resina polimerizable, la base de resina está basada en uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de ácido metacrílico (MA), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato de bisfenol-A-glicidilo (BisGMA), dimetacrilato de bisfenol-A-propilo (BisPMA), dimetacrilato de uretano (UEDMA), y HEMA condensado con ácido butanotetracarboxílico (TCB);
 - 0 a 5% en peso de aditivos; y
 - 0 a 4% en peso de solventes y/o agua.
11. Un método para controlar el encogimiento volumétrico de un material compuesto después de la curación, **caracterizado** porque comprende los pasos de:

ES 2 307 170 T3

(a) proporcionar un material compuesto que comprende uno o más rellenos y una base de resina polimerizable, en donde uno o más rellenos comprenden al menos un ingrediente relleno, el o los ingredientes rellenos están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica hasta una segunda fase estable, la proporción volumétrica entre la segunda fase estable y la primera fase metaestable del o de los ingredientes rellenos es al menos de 1.005;

(b) permitir que la base de resina se polimerice y se cure, y permitir que el o los ingredientes rellenos sufran una transformación martensítica a partir de la primera fase metaestable a la segunda fase estable.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11, **caracterizado** porque la transformación martensítica del o de los ingredientes rellenos es iniciada por aplicación de ultrasonido.

13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, **caracterizado** porque la polimerización de la base de resina es iniciada por aplicación de ultrasonido.

14. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 11-13, **caracterizado** porque el material compuesto es como se define de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

15. Un material compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque es para el uso en medicina, en particular en odontología.

16. Un método para la preparación de una población de partículas de zirconia que tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 50 a 2000 nm, y un área superficial BET del intervalo de 10 a 250 m²/g, las partículas están presentes en una primera fase metaestable y son capaces de sufrir una transformación martensítica hasta una segunda fase estable, el método está **caracterizado** porque comprende el paso de formación de una suspensión de un polvo de cristales tetragonales pequeños de zirconia en una base acuosa fuerte, y el calentamiento de la suspensión a una temperatura en el intervalo de 150 a 200°C.

17. El método de conformidad con la reivindicación 16, **caracterizado** porque la suspensión es calentada por un periodo no menor de 2 horas.

FIG 1

