

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 899**

51 Int. Cl.:

**C04B 35/111** (2006.01) **C04B 111/00** (2006.01)  
**C04B 35/64** (2006.01)  
**C04B 41/00** (2006.01)  
**C04B 41/48** (2006.01)  
**C04B 41/83** (2006.01)  
**C04B 38/00** (2006.01)  
**A61K 6/17** (2010.01)  
**A61K 6/802** (2010.01)  
**A61C 13/083** (2006.01)  
**A61C 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2017** **PCT/FR2017/051027**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2017** **WO17149262**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2017** **E 17725697 (1)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 3423422**

54 Título: **Preforma para la fabricación de una prótesis dental**

30 Prioridad:

**04.03.2016 FR 1651840**

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

**31.10.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SADOUN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 984 899 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

Preforma para la fabricación de una prótesis dental

5 **Campo técnico**

La invención hace referencia a una preforma, a un sustrato poroso obtenido por sinterización de dicha preforma, a un bloque de material compuesto obtenido por impregnación de un sustrato poroso de este tipo por medio de una resina, y a una prótesis dental fabricada a partir de dicho bloque de material compuesto. La invención también hace referencia a un método de fabricación de dicha preforma, dicho sustrato poroso y dicho bloque de material compuesto de este tipo.

**Técnica anterior**

15 Se conocen bloques de material compuesto que comprenden un sustrato, generalmente de material cerámico, y una resina que rellena, al menos parcialmente, los intersticios del sustrato. Tradicionalmente, el sustrato poroso, antes de la infiltración de la resina, se obtiene por sinterización de una preforma.

20 Para fabricar el bloque de material compuesto, se infiltra resina líquida en los poros accesibles o "abiertos" del sustrato, normalmente por capilaridad. Una vez endurecida la resina, el bloque de material compuesto resultante se mecaniza para darle la forma final deseada, tradicionalmente mediante "diseño y mecanizado asistidos por ordenador" o CAD-CAM ("Computer Aided Design - Computer Aided Machining").

25 Los métodos de fabricación de bloques de material compuesto se describen en particular en los siguientes documentos: US 5,869,548, US 5,843,348, US 5,250,352, EP 0 241 384, WO93/07846, EP 2 725 358, EP 0 240 643, FR 2 904 306, EP 0 701 808 o US 7,294,392.

El documento WO2010029515 también describe un bloque de material compuesto para la fabricación de una prótesis dental.

30 El documento US 13/063,365 describe un método para infiltrar un sustrato poroso con una resina a alta presión.

Por otra parte, el informe de investigación de la solicitud francesa 16 51840 cita varios documentos:

35 El artículo "Fabrication and Characterization of Porous Alumina Tube with Pore Gradient" de C.H. CHEN et al, en "Materials Science Forum" 492-493, pp. 755-760, describe la fabricación de tubos porosos mediante centrifugación de un polvo cuya fracción sólida unimodal tiene un tamaño medio de partícula de 0,5 µm, y partículas de un agente formador de poros. El objetivo de la centrifugación es modificar la porosidad, no la distribución granulométrica.

40 El documento US 5.843.348 describe un método en el que se puede conformar una suspensión mediante centrifugación. Esta centrifugación es una alternativa a una conformación por presión. Por lo tanto, la centrifugación se utiliza como medio de compactación, y no como medio para crear un gradiente de propiedades estructurales. Además, este documento no sugiere una distribución bimodal del tamaño de las partículas de la suspensión para obtener un gradiente en el tamaño de las partículas.

45 El artículo titulado "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> powders formed by centrifugal compaction using the ultra HCP method", de P. FIGIEL et al, en "Ceramics international" 39 (2013) 635-640, examina la influencia de la compactación centrífuga en los productos sinterizados obtenidos centrifugando suspensiones de micropartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de ZrO<sub>2</sub>. Las mezclas de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de ZrO<sub>2</sub> dan lugar a productos sinterizados opacos y negros que no son adecuados para la fabricación de prótesis dentales. Además, el D3 pretende obtener un producto sinterizado homogéneo y, por tanto, evitar cualquier gradiente en las propiedades mecánicas y ópticas.

50 Los bloques de material compuesto fabricados con los métodos actuales no permiten fabricar prótesis dentales con propiedades ópticas y mecánicas que se correspondan exactamente con las de un diente natural, lo que limita la explotación comercial de estos bloques de material compuesto.

Por lo tanto, se necesitan bloques de material compuesto que permitan fabricar prótesis con propiedades ópticas y mecánicas que se correspondan exactamente con las de un diente natural. También existe una necesidad constante de prolongar la vida útil de las prótesis fabricadas con bloques de material compuesto.

60 Un objetivo de la invención es satisfacer estas necesidades, al menos en parte.

## **Resumen de la invención**

De acuerdo con la invención, este objetivo se consigue por medio de una preforma que comprende, preferiblemente, un conjunto de partículas aglomeradas de material cerámico, material vitrocerámico o vidrio, tal que, en porcentajes volumétricos

- 5           • más del 40 %, preferiblemente más del 50 %, más preferiblemente más del 60 %, y menos del 90 % de las partículas de dicho conjunto tienen un tamaño superior a 0,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente superior a 1,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente superior a 1,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente superior a 2,0  $\mu\text{m}$ , e inferior a 3,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 3,0  $\mu\text{m}$ , denominándose en lo sucesivo dichas partículas "partículas de esmalte", y
- 10          • más del 10 %, preferiblemente más del 20 %, más preferiblemente más del 30 %, y menos del 60 % de las partículas de dicho conjunto tienen un tamaño superior a 3,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente superior a 4,0  $\mu\text{m}$ , e inferior a 5,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 5,0  $\mu\text{m}$ , denominándose en lo sucesivo dichas partículas "partículas de dentina",
- 15           la microestructura de la preforma es tal que existe un eje X, denominado "eje de variación", a lo largo del cual la relación  $V_e/(V_e+V_d)$ , o "densidad local", cambia continuamente, designando  $V_e$  y  $V_d$  los porcentajes volumétricos de partículas de esmalte y partículas de dentina, respectivamente,
- 20           las partículas de esmalte y dentina representan conjuntamente más del 90% del volumen de las partículas aglomeradas, siendo la distribución granulométrica de todas las partículas bimodal y comprendiendo modos principales primero y segundo, siendo el primer modo principal mayor de 1,5  $\mu\text{m}$  y menor de 3,5  $\mu\text{m}$  y el segundo modo principal mayor de 3,5  $\mu\text{m}$  y menor de 5,5  $\mu\text{m}$ .
- 25           Como se verá con más detalle más adelante en la descripción, la variación continua de la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  elimina cualquier rastro de estratos, lo que permite fabricar un sustrato poroso con variaciones progresivas del color y/o de las propiedades mecánicas. Ventajosamente, la prótesis dental obtenida a partir de un sustrato de este tipo no presenta ninguna línea de interfaz entre las diferentes regiones de la prótesis.
- 30           La variación de la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  expresa la presencia de un gradiente en el tamaño de las partículas. Un gradiente de este tipo no se corresponde con un gradiente en el tamaño de los poros o en la cantidad de poros.
- 35           En particular, cuando la preforma se fabrica por centrifugación de una suspensión que comprende partículas y un disolvente, como se describe a continuación, las características de porosidad dependen de numerosos parámetros, como la forma de las partículas, la distribución granulométrica de las partículas, la densidad del material que constituye las partículas, las propiedades superficiales de las partículas, y en particular el potencial zeta, el pH del disolvente, la intensidad de la centrifugación, el tiempo de centrifugación, etc. Por lo tanto, las características relativas a la distribución del tamaño de las partículas no se pueden deducir de las características relativas a la distribución del tamaño de los poros o a la cantidad de poros.
- 40           Una preforma de acuerdo con la invención también puede incluir una o más de las siguientes características opcionales:
- 45           • las partículas de esmalte tienen un tamaño medio  $D_{50}$  superior a 1,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 3,0  $\mu\text{m}$ , y/o las partículas de dentina tienen un tamaño medio  $D_{50}$  superior a 4,0  $\mu\text{m}$  e inferior a 5,0  $\mu\text{m}$ ;
- 50           • a lo largo del eje de variación, el porcentaje volumétrico de partículas de esmalte varía de forma opuesta, preferiblemente de forma complementaria, al porcentaje volumétrico de partículas de dentina;
- 55           • a lo largo del eje de variación, la concentración de partículas de esmalte y de partículas de dentina, es decir, el volumen total de partículas de esmalte y de partículas de dentina por unidad de volumen de la preforma, tiene una variación inferior al 20 %, preferiblemente inferior al 10 %, con relación a su valor mínimo a lo largo de dicho eje de variación, siendo la unidad de volumen un volumen de 1  $\text{mm}^3$ ;
- 60           • la preforma tiene una primera región, denominada "región del esmalte", en la que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es superior a 0,6, preferiblemente superior a 0,7, preferiblemente superior a 0,8, más preferiblemente superior a 0,9, y una segunda región, denominada "región de la dentina", en la que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es inferior a 0,5, preferiblemente inferior a 0,4, preferiblemente inferior a 0,3, preferiblemente inferior a 0,2, más preferiblemente inferior a 0,05, estando las regiones del esmalte y de la dentina preferiblemente en forma de capas y extendiéndose preferiblemente desde caras opuestas de esmalte y dentina de la preforma, con respecto al eje de variación;
- las partículas de esmalte y dentina representan conjuntamente más del 95 %, preferiblemente más del 98 %, más preferiblemente, en esencia, el 100 % del volumen de la masa de dicho conjunto de partículas;

- más del 90 %, preferiblemente más del 95 %, preferiblemente más del 98 % de la combinación de partículas de esmalte y las partículas de dentina, en porcentaje en número, están hechas de un material que tiene un índice de refracción superior a 1,40, preferiblemente superior a 1,45 y/o inferior a 1,70, preferiblemente inferior a 1,65;
- preferiblemente, la densidad  $\rho_e$  de las partículas de esmalte es, en esencia, idéntica a la densidad  $\rho_d$  de las partículas de dentina;
- preferiblemente la relación  $\rho_e / \rho_d$  es superior a 0,9, preferiblemente superior a 0,95, más preferiblemente superior a 0,98 e inferior a 1,10, preferiblemente inferior a 1,05, preferiblemente inferior a 1,02;
- preferiblemente, la combinación de partículas de esmalte y partículas de dentina comprende menos del 1 %, preferiblemente menos del 0,5 %, más preferiblemente menos del 0,1 %, en porcentaje en masa, de zirconia, preferiblemente nada de zirconia.

La invención también hace referencia a un método para fabricar una preforma de acuerdo con la invención, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

A) Preparación de una suspensión que comprenda, preferiblemente:

- o un conjunto de partículas, o "carga particular", preferiblemente de material cerámico, vitrocerámico o vidrio, comprendiendo dicho conjunto, en porcentajes volumétricos basados en el volumen de la masa de dicho conjunto de partículas:
  - o más del 30 %, preferiblemente más del 40 %, y menos del 70 % de partículas de esmalte, y
  - o más del 30 %, preferiblemente más del 40 % y menos del 70 % de partículas de dentina,
- o un disolvente;

B) modificación de la distribución espacial de las partículas en la suspensión, preferiblemente por centrifugación de la suspensión;

C) consolidación de las partículas para formar una preforma.

Como se verá con más detalle más adelante en la descripción, la modificación de la distribución espacial de las partículas en la suspensión, posible gracias a la utilización de una fracción sólida bimodal específica, permite adaptar localmente la relación  $V_e / (V_e + V_d)$  y, por tanto, adaptar el aspecto, pero también las propiedades mecánicas locales, de la preforma y, en consecuencia, del sustrato poroso sinterizado, del bloque de material compuesto y de la prótesis.

La invención también hace referencia a un método de fabricación de un sustrato poroso, comprendiendo dicho método una fabricación de una preforma de acuerdo con la invención y, a continuación, una etapa D) de sinterización de dicha preforma, siendo la intensidad de la sinterización variable en función de la región de la preforma considerada.

Un método de este tipo también puede incluir una o más de las siguientes características opcionales:

- la intensidad de sinterización de una región de la preforma es variable en función de su posición a lo largo del eje de variación;
- la etapa D) comprende
  - o una sinterización de base, llevada a cabo preferiblemente durante un tiempo superior a 1 h e inferior a 4 h, durante el cual toda la superficie exterior de la preforma recibe, en esencia, la misma densidad de flujo térmico (sinterización homogénea); y
  - o una sinterización suplementaria, llevada a cabo preferiblemente a una temperatura superior a 30 °C, superior a 50 °C, o incluso superior a 100 °C, superior a 150 °C o superior a 200 °C a la temperatura de la sinterización de base, durante un tiempo preferiblemente superior a 15 minutos y preferiblemente inferior a 4 horas, durante el cual la densidad de flujo térmico varía en función de la parte de la superficie exterior de la preforma considerada.
- durante la sinterización adicional, cuanto mayor sea la relación  $V_e / (V_e + V_d)$ , mayor será la densidad del flujo térmico, es decir, mayor será la intensidad de la sinterización;

- durante la sinterización adicional, una cara de la preforma cerca de la cual la concentración de partículas de esmalte es la mayor, denominada "cara de esmalte", descansa sobre una placa calefactora.

5 La invención también hace referencia a un sustrato poroso fabricado de acuerdo con un método de acuerdo con la invención, comprendiendo dicho sustrato una región con una porosidad abierta de entre el 5 % al 20 %, denominada "región porosa", y una región con una porosidad abierta de más del 20 % y menos del 40 %, denominada "región muy porosa", teniendo la región porosa una porosidad abierta de menos del 5 % en comparación con la región muy porosa, teniendo dichas regiones porosa y muy porosa un volumen cada una de ellas superior a 30 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 50 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 100 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 150 mm<sup>3</sup>.

Midiendo el espesor a lo largo del eje de variación X, dichas regiones porosas y muy porosas adoptan la forma de capas con un espesor superior a 1 mm, preferiblemente superior a 3 mm, más preferiblemente superior a 5 mm.

15 La invención también hace referencia a un método para fabricar un bloque de material compuesto, comprendiendo dicho proceso una fabricación de un sustrato poroso de acuerdo con un método de acuerdo con la invención y, a continuación, las siguientes etapas E) y F):

E) infiltración del sustrato poroso por medio de una resina en estado líquido;

F) curado de toda la resina en estado líquido que impregna el sustrato;

Las etapas E) y F) se llevan a cabo a una presión preferiblemente superior a 1000 bar.

25 Por último, la invención hace referencia a un bloque de material compuesto, en particular fabricado según un método de fabricación de acuerdo con la invención, comprendiendo el bloque de material compuesto una región denominada "muy dura" que tiene una dureza superior a 240 Vickers, y preferiblemente un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 30 GPa, y una región denominada "dura" que tiene una dureza superior a 60 Vickers e inferior a 180 Vickers, preferiblemente inferior a 170 Vickers o incluso inferior a 160 Vickers, y preferiblemente un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 15 GPa e inferior a 30 GPa.

Dichas regiones muy dura y dura corresponden preferiblemente a regiones porosa y muy porosa, respectivamente, del sustrato poroso original. Cada una de ellas tiene un volumen superior a 30 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 50 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 100 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 150 mm<sup>3</sup>.

Cuando el espesor se mide a lo largo del eje de variación X, dichas regiones muy dura y dura adoptan la forma de capas con un espesor superior a 1 mm, preferiblemente superior a 3 mm, más preferiblemente superior a 5 mm.

#### **Breve descripción de las figuras**

Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto todavía con la lectura de la siguiente descripción detallada y de un examen de los dibujos adjuntos, proporcionados con fines ilustrativos y no restrictivos, en los que:

- la figura 1 ilustra un método de fabricación de una prótesis dental de acuerdo con la invención;
- las figuras 2, 3 y 4 ilustran muy esquemáticamente las etapas B) y D), respectivamente, de un método de fabricación de una prótesis dental de acuerdo con la invención;
- la figura 5 muestra muy esquemáticamente un bloque de material compuesto en una forma de realización preferida de la invención.

#### **Definiciones**

Tradicionalmente, una "preforma" es una masa sólida de porosidad abierta constituida por partículas aglomeradas, es decir, partículas unidas entre sí sin sinterización ni fusión. Esta aglomeración puede resultar, en particular, de la compactación de las partículas, preferiblemente sin deformación plástica de las partículas, o de una mezcla de las partículas con un aglutinante o sin aglutinante.

- Se entiende por "prótesis dental" de manera general cualquier parte destinada a ser colocada en los dientes de un paciente con el fin de restaurar total o parcialmente su forma y función naturales.

Las prótesis dentales fabricadas de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, fundas o coronas periféricas que se colocan sobre el muñón de un diente natural, o prótesis denominadas generalmente "inlays" y "onlays" que tienen por objeto reconstituir una alteración parcial de un diente rellenando la cavidad resultante de la pérdida de

sustancia dental con una pieza de la misma forma fabricada por el protésico, los puentes, que son prótesis que se apoyan simultáneamente sobre las partes restantes de al menos dos dientes, compensando eventualmente la falta de uno o más dientes o también las coronas dentales atornilladas sobre implantes. En función de la naturaleza de la prótesis dental que se fabrique, un bloque de material compuesto de acuerdo con la invención se puede integrar con otras partes, por ejemplo, una base metálica.

- El "tamaño" de una partícula de polvo viene dado tradicionalmente por una caracterización de distribución granulométrica. Un granulómetro láser se utiliza para medir tamaños de partículas de 5 µm o menos.

Los percentiles o "centiles" 10 ( $D_{10}$ ), 50 ( $D_{50}$ ), 90 ( $D_{90}$ ) y 99,5 ( $D_{99,5}$ ) de un polvo son los tamaños de partícula correspondientes a los porcentajes, en masa, del 10 %, 50 %, 90 % y 99,5 % respectivamente, en la curva de distribución granulométrica acumulativa del polvo, clasificándose los tamaños de partícula en orden ascendente. Por ejemplo, el 10 % en masa de las partículas del polvo son menores que  $D_{10}$  y el 90 % en masa son mayores que  $D_{10}$ . Los percentiles se pueden determinar utilizando una distribución granulométrica realizada utilizando un granulómetro láser.

Se denomina "tamaño máximo" al percentil 99,5 ( $D_{99,5}$ ) de dicho polvo.

Se denomina "tamaño mediano" al percentil  $D_{50}$ , es decir, el tamaño que divide las partículas en primera y segunda poblaciones iguales en masa, comprendiendo estas primera y segunda poblaciones únicamente partículas con un tamaño superior o inferior, respectivamente, al tamaño mediano.

En una preforma, las partículas ya no están en forma de polvo, sino que están aglomeradas, por compactación o por medio de un aglutinante, preferiblemente un aglutinante temporal. Sus dimensiones son, sin embargo, las mismas que tenían en la carga de partida que se preparó para formar la preforma. Por tanto, el tamaño de las partículas dentro de la preforma se puede evaluar a partir de las características de los polvos utilizados para formar la carga de partida. Tradicionalmente, el tamaño de las partículas de la preforma también se puede evaluar analizando imágenes de secciones de la preforma. Estas imágenes se pueden obtener, en particular, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

La sinterización de la preforma da lugar a un sustrato poroso. Durante la sinterización, se forman cuellos de sinterización y las partículas quedan firmemente adheridas entre sí. Sin embargo, sus dimensiones no se alteran sustancialmente. Por lo tanto, la distribución granulométrica de las partículas de la preforma también se puede evaluar analizando imágenes de secciones del sustrato.

- Tradicionalmente, el tamaño medio de los poros se puede medir con un porosímetro de mercurio.
- Salvo que se indique lo contrario, los términos "incluido", "que comprende" o "que presenta" se deben interpretar de manera no exclusiva.
- Los porcentajes volumétricos relativos a las partículas, por ejemplo, los porcentajes de partículas de esmalte  $V_e$  y de partículas de dentina  $V_d$ , son porcentajes basados en la masa de estas partículas, es decir, ignorando los intersticios entre las partículas.
- 1 bar equivale a 0,1 MPa.

## **Descripción detallada**

### **Preforma**

Según se muestra en la figura 3, una preforma 10 de acuerdo con la invención está constituida por un conjunto de partículas aglomeradas.

El material de las partículas puede ser cualquier material utilizado habitualmente en la fabricación de prótesis dentales.

Preferiblemente, más del 50 %, más del 70 %, más del 90 %, preferiblemente más del 95 %, preferiblemente más del 98 %, preferiblemente el 100 % en volumen de las partículas de dicho conjunto son del mismo material, preferiblemente cerámico.

Preferiblemente, el material se fabrica de uno o más óxidos metálicos, en forma de vitrocerámica, vidrio o cerámica cristalina como cuarzo, alúmina o mullita.

Preferiblemente, el tamaño máximo del conjunto de partículas es superior a 1 µm y/o inferior a 10 µm.

Preferiblemente, el tamaño mínimo del conjunto de partículas es superior a 0,01 µm y/o inferior a 0,5 µm.

Preferiblemente, el tamaño medio del conjunto de partículas es superior a 1  $\mu\text{m}$  y/o inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

5 De acuerdo con la invención, la distribución espacial de las partículas depende de su tamaño. En particular, hay regiones en las que los porcentajes volumétricos de partículas de esmalte Pe, es decir, partículas muy finas con un tamaño superior a 1,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 3,5  $\mu\text{m}$ , son diferentes.

10 También hay regiones en las que los porcentajes volumétricos de partículas de dentina de Pd, es decir, partículas finas con un tamaño superior a 3,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 5,5  $\mu\text{m}$ , son diferentes.

El porcentaje volumétrico se puede evaluar dividiendo el volumen ocupado por las partículas consideradas por el volumen de la región considerada. La región puede ser, por ejemplo, una región cúbica con lados de 1 mm.

15 Preferiblemente, a lo largo del eje de variación X, el porcentaje volumétrico de partículas de esmalte varía inversamente, preferiblemente de forma inversamente proporcional al porcentaje volumétrico de partículas de dentina, es decir, una región tiene más partículas de esmalte cuanto menos partículas de dentina tiene, según se muestra en la figura 3.

20 La distribución granulométrica (número de partículas en función del tamaño de las partículas) del conjunto de partículas es bimodal, es decir, comprende un primer y un segundo modos principales, siendo el primer modo principal mayor de 1,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor de 2,0  $\mu\text{m}$ , y menor de 3,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 3,0  $\mu\text{m}$ , siendo el segundo modo mayor de 3,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor de 4,0  $\mu\text{m}$ , y menor de 5,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 5,0  $\mu\text{m}$ .

25 La relación  $V_e/(V_e+V_d)$  cambia continuamente a lo largo de un eje X, denominado "eje de variación".

El eje de variación puede ser rectilíneo o no. Preferiblemente, es rectilíneo.

30 Una evolución "continua" corresponde a una evolución tal que, a lo largo del eje de variación, no existe una meseta para la relación  $V_e/(V_e+V_d)$ , excepto posiblemente en las partes regionales extremas de la preforma.

Preferiblemente, dentro de la preforma, no existe una meseta para la relación  $V_e/(V_e+V_d)$ , que por lo tanto cambia constantemente a lo largo del eje de variación.

35 Preferiblemente, según se muestra en la figura 3, dentro de la preforma, la evolución de la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es monótona, es decir, esta relación es siempre creciente o siempre decreciente, a lo largo del eje de heterogeneidad.

40 Preferiblemente, dentro de la preforma, ésta presenta una primera región, denominada "región del esmalte", en la que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es superior a 0,9, y una segunda región, denominada "región de la dentina", en la que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es inferior a 0,05.

Preferiblemente, dentro de la preforma, cada una de las regiones de esmalte y dentina tiene un volumen superior a 30  $\text{mm}^3$ , preferiblemente superior a 50  $\text{mm}^3$ , preferiblemente superior a 100  $\text{mm}^3$ , preferiblemente superior a 150  $\text{mm}^3$ .

45 Preferiblemente, la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  evoluciona de forma idéntica a lo largo de cualquier línea paralela al eje de variación. De este modo, en una sección de la preforma perpendicular al eje de variación, de espesor muy pequeño, la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es, en esencia, constante.

50 Preferiblemente, las regiones de esmalte y dentina están por tanto en forma de capas, que se extienden preferiblemente desde caras opuestas de esmalte Fe y dentina Fd de la preforma, preferiblemente, en esencia, perpendiculares al eje de variación.

Preferiblemente, cada una de dichas capas tiene un espesor superior a 1 mm, preferiblemente superior a 2 mm, más preferiblemente superior a 3 mm, más preferiblemente superior a 4 mm, más preferiblemente superior a 5 mm.

55 Preferiblemente, al menos una región de esmalte y una región de dentina ocupan conjuntamente más del 70 %, más del 80 %, más del 90 %, preferiblemente el 100 % del volumen de la preforma.

#### **Método de fabricación de la preforma**

60 Un método que comprende las etapas A) a C) es muy adecuado para fabricar una preforma de acuerdo con la invención.

**En el etapa A),** tradicionalmente se prepara una suspensión mezclando polvos en un disolvente 4 en un recipiente.

65 La fracción sólida de la suspensión representa preferiblemente más del 50 %, preferiblemente más del 60 %, en volumen, y menos del 75 %, preferiblemente menos del 70 %, en volumen de la suspensión.

Preferiblemente, se mezclan un primer polvo de partículas Pe con un tamaño medio superior a 1,5 µm, preferiblemente superior a 2,0 µm, e inferior a 3,5 µm, preferiblemente inferior a 3,0 µm, o "polvo de esmalte", y un segundo polvo de partículas Pd con un tamaño medio superior a 3,5 µm, preferiblemente superior a 4,0 µm, e inferior a 5,5 µm, preferiblemente inferior a 5,0 µm, o "polvo de dentina". Preferiblemente, los polvos primero y segundo representan juntos más del 90 %, más del 95 %, preferiblemente el 100 % de la masa de la fracción sólida.

Preferiblemente, la fracción sólida está constituida por polvos de esmalte y dentina.

Preferiblemente, la fracción sólida no incluye un agente formador de poros. Ventajosamente, se mejoran las propiedades mecánicas.

Preferiblemente, más del 90 %, más del 95 %, preferiblemente el 100 % de la masa de la fracción sólida está constituida por partículas de uno o más óxidos metálicos en forma de vitrocerámica, vidrio o cerámica cristalina como cuarzo, alúmina o mullita.

En una forma de realización, las partículas de dentina contienen pigmentos de color, en particular pigmentos de color utilizados tradicionalmente en la fabricación de prótesis dentales.

En una forma de realización, las partículas de esmalte no contienen pigmentos de color.

Simplemente variando la distribución espacial de las partículas, es posible obtener variaciones de tono que corresponden a las variaciones naturales de los dientes.

El disolvente se elige preferiblemente del grupo formado por agua y mezclas de agua + etanol. Tradicionalmente, también puede contener un agente modificador del pH, por ejemplo, ácido clorhídrico y/o ácido acético, y/o un defloculante, por ejemplo, polimetacrilato sódico y/o silicato sódico, y/o policarboxilato sódico, y/o un aglutinante, por ejemplo, alcohol polivinílico. Preferiblemente, el disolvente no comprende un agente formador de poros, como el PMMA.

**En la etapa B)**, el recipiente se hace girar, preferiblemente alrededor de un eje de rotación Y, para centrifugar la suspensión y crear de este modo una segregación entre las partículas.

Durante la centrifugación, según se muestra en la figura 2, la distribución espacial de las partículas de la suspensión varía en función de la dirección de la fuerza centrífuga. Cuando todas las partículas son del mismo material y tienen formas y densidades similares, la concentración de partículas grandes aumenta con la distancia al centro de rotación, a lo largo del eje de variación X correspondiente a la dirección de la fuerza centrífuga y, por tanto, perpendicular al eje de rotación Y.

La variación de las condiciones de centrifugación y la viscosidad de la suspensión, permite adaptar la distribución espacial de las partículas.

La centrifugación es un método bien conocido para fabricar preformas homogéneas y compactas. La centrifugación se utiliza de este modo tradicionalmente con suspensiones cuya fracción sólida es unimodal, con el fin de evitar cualquier heterogeneidad.

Los inventores han descubierto que la centrifugación, aplicada a una suspensión que comprende una fracción sólida bimodal específica, crea heterogeneidad en la distribución del tamaño de las partículas, lo que finalmente da lugar a un bloque de material compuesto con propiedades mecánicas y de aspecto variables en función de la región considerada. Según se indicó anteriormente, esta heterogeneidad granulométrica no implica ninguna evolución de la porosidad, ni siquiera en el tamaño de los poros.

Las condiciones de centrifugación son la velocidad de rotación y la duración de la centrifugación. Es bien conocido que, para una misma suspensión, la segregación de las partículas aumenta con la intensidad del centrifugado, es decir, con la velocidad de rotación y la duración del centrifugado. Se sabe que el efecto de la centrifugación depende de la naturaleza del disolvente, y en particular de su viscosidad, pero también de los parámetros de las partículas, y en particular de su composición y forma. Se pueden realizar pruebas sencillas para determinar las condiciones de centrifugación adecuadas.

La cara de la suspensión más próxima al eje de rotación Y durante la centrifugación se denomina "cara del esmalte" Fe. Cuando todas las partículas de la suspensión tienen, en esencia, la misma densidad, es cerca de esta cara donde la concentración de las partículas más pequeñas es mayor. En particular, es cerca de esta cara donde la concentración de partículas de esmalte es mayor.

La centrifugación ayuda a aglomerar las partículas.



La centrifugación produce una aceleración preferiblemente superior a 50 G, preferiblemente superior a 80 G, preferiblemente superior a 100 G, preferiblemente superior a 130 G o incluso superior a 150 G.

5 El tiempo de centrifugación es preferiblemente superior a 10 min, más preferiblemente superior a 20 min, o incluso superior a 30 min.

**En la etapa C),** se extrae el disolvente de la suspensión, lo que permite reforzar la aglomeración de las partículas.

10 Preferiblemente, tras la centrifugación, se vierte el sobrenadante de la suspensión. También se puede eliminar calentando al vacío.

Acto seguido, se lleva a cabo el secado para eliminar el líquido entre las partículas aglomeradas. Al final de la etapa C), se obtiene una preforma de acuerdo con la invención, según se muestra en la figura 3.

### 15 **Método de fabricación de un sustrato poroso a partir de la preforma**

La invención también hace referencia a un método de fabricación de un sustrato poroso que comprende las etapas A) a C) para fabricar una preforma de acuerdo con la invención, seguida de una etapa D) de sinterización de dicha preforma.

20 En una forma de realización, la preforma se somete a una sinterización de base, que es preferiblemente, en esencia, homogénea. La temperatura de sinterización depende de la naturaleza de las partículas. El experto en la técnica sabe cómo adaptar esta temperatura en función de la naturaleza de las partículas.

25 El tiempo de base de sinterización es preferiblemente superior a 1 h, preferiblemente superior a 2 h, preferiblemente superior a 3 h, y/o inferior a 5 h, preferiblemente inferior a 3 h, preferiblemente inferior a 2,5 h, preferiblemente inferior a 2,25 h.

30 La sinterización de base es preferiblemente, en esencia, homogénea, es decir, las densidades de flujo térmico (en  $W/m^2$ ) son, en esencia, las mismas cualquiera que sea la parte de la superficie exterior de la preforma considerada.

Las rampas de subida y bajada de temperatura pueden estar, por ejemplo, entre 25 °C y 300 °C/hora.

35 El horno 20 utilizado para la sinterización de base puede ser un horno de sinterización convencional.

Las condiciones de sinterización son diferenciales, es decir, dependen de la región de la preforma considerada. Variando las condiciones de sinterización, la densidad del sustrato se puede adaptar localmente.

40 En ausencia de sinterización diferencial, el sustrato poroso permite fabricar un bloque de material compuesto con un gradiente de propiedades ópticas, pero, en esencia, sin gradiente de propiedades mecánicas, ya que las partículas de esmalte son las más pequeñas. Sin embargo, las propiedades mecánicas de un diente natural son diferentes en función de la región considerada. En particular, el esmalte y la dentina no tienen las mismas propiedades mecánicas.

45 La sinterización diferencial permite ventajosamente adaptar las propiedades mecánicas de las diferentes regiones del bloque de material compuesto a las regiones correspondientes del diente natural. En particular, la sinterización se refuerza preferiblemente en la región del esmalte con el fin de reducir la porosidad abierta y aumentar la densidad local. Tras la impregnación con la resina, la región del esmalte del bloque de material compuesto presenta ventajosamente una mayor dureza, módulo elástico y resistencia al desgaste.

50 Las condiciones de sinterización son la temperatura de sinterización y el tiempo de sinterización, o "meseta de sinterización", es decir, el tiempo durante el cual se mantiene la temperatura de sinterización.

Como es bien conocido, la densidad de una región del sustrato aumenta con la intensidad de la sinterización, es decir, con la temperatura de sinterización y el tiempo de sinterización.

55 Preferiblemente, la intensidad de sinterización de una primera región, denominada "región porosa", es mayor que la intensidad de sinterización de una segunda región, denominada "región muy porosa", según se muestra en la figura 4.

60 La región porosa tiene preferiblemente una relación  $V_e/(V_e+V_d)$  mayor que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  de la región muy porosa.

65 Preferiblemente, además de la sinterización de base, la región porosa se somete a una sinterización adicional, a la que no se somete la región muy porosa. La duración de la sinterización adicional es preferiblemente superior a 15 minutos, preferiblemente superior a 30 minutos, preferiblemente superior a 1 hora, y/o inferior a 2 horas, preferiblemente inferior a 3 horas, preferiblemente inferior a 2,5 horas, preferiblemente inferior a 2,25 horas.

Preferiblemente, para la sinterización adicional, la preforma se calienta en una dirección preferente, denominada "dirección de calentamiento", es decir, el calor emitido por la fuente de calor penetra en la preforma de manera preferente a lo largo de la dirección de calentamiento. Preferiblemente, la preforma se coloca orientada hacia una fuente de calor, preferiblemente colocada, por una cara inferior, preferiblemente la cara esmaltada Fe, sobre una placa calefactora 22, por ejemplo, colocada en el horno 20. La intensidad de sinterización disminuye por tanto a medida que se aleja de la fuente de calor, hasta la cara opuesta, o "cara dentina" Fd.

Cuando la preforma se calienta a lo largo de una dirección de calentamiento, la variación de la duración de la sinterización adicional permite ventajosamente modificar la profundidad de la región de la preforma afectada por la sinterización adicional, así como la intensidad de la sinterización en función de la profundidad.

Aún más preferiblemente, la sinterización adicional se lleva a cabo inmediatamente después de la sinterización de base, sin desplazamiento de la preforma en el horno entre las dos sinterizaciones. Preferiblemente, la preforma se coloca inicialmente, con su cara esmaltada, sobre la placa calefactora 22 dispuesta en el horno 20. Para la sinterización de base, se calienta el interior del horno, con la placa calefactora apagada. El calentamiento es entonces, en esencia, uniforme. A continuación, se enciende la placa calefactora para garantizar la sinterización adicional de la zona esmaltada.

La sinterización adicional se puede llevar a cabo sin apagar el horno o después de apagarlo.

La sinterización adicional se puede llevar a cabo mientras continúa la sinterización de base o una vez finalizada ésta, para una parte de la preforma.

Preferiblemente, la sinterización adicional se lleva a cabo mientras continúa la sinterización de base de parte de la preforma.

En caso de utilización de una placa calefactora, como se ha descrito anteriormente, preferiblemente la cara esmaltada es calentada por la placa calefactora, mientras que las otras caras permanecen a la temperatura de sinterización de la sinterización de base. Una vez encendida la placa calefactora, la sinterización homogénea sólo continúa en una parte de la preforma.

Por lo tanto, la sinterización adicional refuerza localmente la sinterización de base. Preferiblemente, la sinterización adicional da lugar a un aumento local de la temperatura de más de 30 °C, preferiblemente más de 50 °C, o incluso más de 100 °C, más de 150 °C o más de 200 °C, preferiblemente durante un tiempo de más de 10 minutos, preferiblemente más de 15 minutos, más de 30 minutos o más de 60 minutos.

Según se muestra en la figura 4, la dirección de calentamiento es preferiblemente, en esencia, paralela al eje de variación X de la preforma, preferiblemente de manera que la región que comprende, por término medio, las partículas más finas es la más calentada. Preferiblemente, esta región corresponde a una región de esmalte de la preforma.

La segunda curva de la figura 3 muestra la variación de la intensidad de sinterización  $I_f$  resultante de la sinterización adicional, en función de la profundidad x, a partir de la cara esmaltada Fe de la preforma colocada sobre la placa calefactora 22, a lo largo de la dirección de calentamiento. Preferiblemente, la intensidad de sinterización disminuye hasta una profundidad p y, a continuación, permanece, en esencia, constante.

Por lo tanto, tras la sinterización adicional, la región porosa  $R_p$  tiene una densidad y una dureza mayores que las de la región muy porosa  $R_{pp}$  (figura 4).

Preferiblemente, la región porosa tiene una porosidad abierta inferior al 1 %, preferiblemente inferior al 5 %, más preferiblemente inferior al 10 %, que la región muy porosa.

Preferiblemente, cualquier región del sustrato tiene una porosidad abierta superior al 10 %, medida según la norma ISO 5017, lo que facilita la infiltración de la resina.

Aún más preferiblemente, cualquier región del sustrato tiene una porosidad abierta de entre el 25% y el 50%. El diámetro mayor de los poros abiertos está comprendido preferiblemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .

### **Sustrato poroso**

La invención también hace referencia a un sustrato poroso obtenido por sinterización de una preforma de acuerdo con la invención.

El tamaño medio de los poros en la región porosa es preferiblemente superior a 0,1  $\mu\text{m}$  e inferior a 0,3  $\mu\text{m}$ .

El tamaño medio de los poros en la región muy porosa es preferiblemente mayor que el tamaño medio de los poros en la región porosa. Es preferiblemente superior a 0,2  $\mu\text{m}$  e inferior a 0,3  $\mu\text{m}$ .

Las regiones porosa y muy porosa se encuentran preferiblemente en dos extremos opuestos del sustrato.

La región porosa puede estar incluida en una región de esmalte o viceversa. Preferiblemente, la región porosa coincide, en esencia, con una región de esmalte.

La región muy porosa puede estar incluida en una región de dentina o viceversa. Preferiblemente, la región muy porosa coincide, en esencia, con una región de dentina.

La correspondencia entre la región porosa y la región esmaltada es posible, en particular, cuando la preforma se coloca sobre una placa calefactora por una cara correspondiente a la cara interior de la suspensión durante su centrifugación, es decir, la cara más próxima al centro de rotación durante la centrifugación.

La correspondencia entre la región muy porosa y la región de dentina también es posible cuando la preforma se coloca sobre una placa calefactora por una cara correspondiente a la cara interior de la suspensión durante su centrifugación, es decir, la cara más próxima al centro de rotación durante la centrifugación.

La invención no está limitada por la naturaleza química o la forma general del sustrato, siempre que éste sea suficientemente poroso y tenga poros abiertos interconectados, incluso en su masa.

Aún más preferiblemente, antes de cualquier infiltración de resina, el sustrato poroso tiene una densidad media superior al 60 % y/o inferior al 85 %.

En una forma de realización, la preforma y/o el sustrato adoptan la forma general de un diente o de un bloque paralelepípedo de dimensiones, en esencia, equivalentes a las de un diente, por ejemplo, cuya dimensión mayor es inferior a 2 cm, preferiblemente inferior a 11,5 cm, y/o cuya dimensión menor es superior a 5 mm.

La preforma y/o el sustrato también pueden tener forma de disco, por ejemplo, de 100 mm de diámetro, preferiblemente con un espesor superior a 10 mm y/o inferior a 25 mm, por ejemplo, 12 mm, 14 mm o 20 mm. A continuación, la preforma y/o el sustrato se deben cortar para formar bloques de dimensiones, en esencia, equivalentes a las de un diente.

El sustrato poroso está constituido preferiblemente por un material cerámico sinterizado, seleccionado preferiblemente entre uno o más óxidos metálicos, en forma de vitrocerámica, vidrio o cerámica cristalina como cuarzo, alúmina o mullita.

#### **Método de fabricación de un bloque de material compuesto a partir de un sustrato poroso**

La invención también hace referencia a un método para fabricar un bloque de material compuesto, que comprende las etapas A) a D) para fabricar un sustrato poroso de acuerdo con la invención, seguido de las etapas siguientes E) y F):

E) infiltración del sustrato poroso por medio de una resina en estado líquido;

F) endurecimiento de la resina líquida que impregna el sustrato.

El bloque de material compuesto resulta del endurecimiento de la resina infiltrada.

Se pueden utilizar técnicas de infiltración conocidas.

La resina puede ser un monómero o una mezcla de monómeros. Preferiblemente, la resina en estado líquido comprende únicamente una mezcla de monómeros y un catalizador.

Preferiblemente, el bloque de material compuesto está formado por el sustrato impregnado con la resina curada, habiéndose infiltrado una única resina en el sustrato. De hecho, la variación en la distribución granulométrica en el sustrato permite obtener las variaciones deseadas de las propiedades mecánicas y ópticas, sin tener que variar la naturaleza de la resina en función de la región del sustrato. Esto simplifica considerablemente la fabricación del bloque de material compuesto.

Preferiblemente, la resina es quimiopolimerizable, termopolimerizable o termoplástica.

En una forma de realización preferida, la resina en estado líquido no contiene, en esencia, ninguna partícula.

En una forma de realización, la resina en estado líquido no comprende ningún pigmento (partícula de tamaño nanométrico), o incluso ninguna partícula sólida.

Para facilitar la penetración de la resina en estado líquido, es preferible de hecho que tenga una viscosidad baja. En particular, no debería tener una naturaleza pastosa. En caso necesario, la viscosidad se puede reducir mediante un calentamiento moderado.

La naturaleza de la resina no es restrictiva.

En particular, la resina se puede elegir entre las resinas polimerizables descritas en los documentos US 5.869.548, US 5.843.348 y EP 0 701 808.

Preferiblemente, la resina se elige de la lista siguiente:

- una resina monomérica quimio o termopolimerizable, preferiblemente una resina viniléster o acrílica. La resina se puede seleccionar en particular del grupo formado por metacrilato de 2-hidroxi-etilo, CAS 868-77-9 (HEMA), dimetacrilato de tetraetilenglicol CAS 109-17-1 (TEGDMA), 2,2-bis-(4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-propoxi)fenil)propano, CAS 1565-94-2 (BIS-GMA), dimetacrilato de uretano 1,6-bis(metacriloxi-2etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano, (UDMA) CAS 72869-86-4, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA), dimetacrilato de bisfenol A, CAS 109-17-1 (BADMA);
- una resina termoplástica, en particular elegida entre los poliésteres saturados, y en particular el tereftalato de polietileno (PET) y el poli(tereftalato de 1,4-butileno), CAS 24968-12-5 (PBT), los policarbonatos poli(carbonato de bisfenol A), CAS 25037-45-0 (PC), el carbonato de bisfenol A y las poliamidas.

Se pueden utilizar peróxidos para catalizar materiales de impregnación quimiopolimerizables, en particular Dibenzoilperóxido, CAS 94-36-0, Peróxidos de Metiletilcetona, CAS 1338-23-4, Peróxido de Di-terc-amilo, CAS 10508-09-5, Peróxido de Di-terc-butilo, CAS 110-05-4 o Hidroperóxido de Cumeno, CAS 80-15-9.

Para acelerar el curado con dibenzoilperóxido, CAS 94-36-0, se puede utilizar dimetil-anilina (DMA), dietil-anilina (DEA) o dimetil-para-toluidina (DMPT). El 2-etilhexanoato de cobalto (II), en particular, se puede utilizar para acelerar el curado con peróxidos de metiletilcetona, CAS 1338-23-4.

Preferiblemente, se crea un vacío en el sustrato antes de que la resina comience a infiltrarse en estado líquido. Este vacío corresponde preferiblemente a una presión inferior a 100 mbar, preferiblemente inferior a 20 mbar. Ventajosamente, el vacío favorece la penetración de la resina en estado líquido.

Se denomina  $V_P(1)$  al volumen total de poros abiertos del sustrato poroso, antes de cualquier infiltración de resina, medido a una temperatura de 20 °C y una presión de 1 bar (presión ambiente).

Se denomina  $V_L(1)$  al volumen de resina en estado líquida o infiltrada en el sustrato, medido a una temperatura de 20 °C y una presión de 1 bar.

En una primera forma de realización, la resina en estado líquido llena el volumen de poro abierto  $V_P(1)$  por capilaridad, a baja presión, tradicionalmente a presión ambiente. El volumen de resina en estado líquido infiltrado en el sustrato,  $V_L(1)$ , es por tanto, en esencia, igual al volumen de poro abierto  $V_P(1)$ .

La infiltración de la resina en estado líquido se puede llevar a cabo a presión atmosférica o a una presión superior a la atmosférica. La infiltración a presión atmosférica es ventajosamente sencilla de ejecutar, pero requiere la utilización de una resina de baja viscosidad en estado líquido. La infiltración a una presión superior también es posible, e incluso puede ser necesaria si la resina en estado líquido tiene una viscosidad demasiado elevada.

Sin embargo, al curarse, la resina se encoge de forma que el volumen ocupado por la resina en estado sólido  $V_M(1)$  es inferior al volumen poroso abierto  $V_L(1)$ . Por ejemplo, la contracción resultante de una polimerización a temperatura ambiente puede conducir tradicionalmente a una reducción del volumen ocupado por la resina de entre el 6 % y el 15 % de su volumen inicial.

Esto da lugar a elevadas tensiones de tracción en la interfaz entre la resina y la superficie del sustrato que define los poros, lo que puede provocar la delaminación de la resina, reduciendo la vida útil de la prótesis dental y haciéndola inadecuada para la venta.

Preferiblemente, en una segunda forma de realización preferida, la resina que impregna el sustrato se cura en estado líquido, mientras que la resina se somete a una presión elevada, superior a 300 bares.

Preferiblemente, se infiltra y se cura en el sustrato un volumen de resina en estado líquido  $V_L$  superior en al menos un 2 %, preferiblemente en al menos un 5 %, más preferiblemente en al menos un 10 %, o incluso en al menos un 15%, al volumen  $V_P$  de los poros abiertos del sustrato, midiéndose los volúmenes  $V_L$  y  $V_P$  a una temperatura de 20 °C y a una presión de 1 bar. En otras palabras, para medir el volumen  $V_L$ , se considera la resina, en estado líquido, que ha

sido infiltrada en los poros del sustrato a alta presión (cuyo volumen, en el momento de esta infiltración, corresponde, en esencia, al volumen  $V_P$  de los poros abiertos del sustrato), pero considerando el volumen ocupado por esta resina, en estado líquido, a una temperatura de 20 °C y a una presión de 1 bar, es decir, antes de ser presurizada.

En particular, la resina en estado líquida infiltrada se puede someterse a una presión superior a 400 bares, preferiblemente superior a 500 bares, superior a 1000 bares, superior a 2000 bares, superior a 3000 bares, superior a 4000 bares o incluso superior a 5000 bares. Estas altas presiones aumentan las masa volumétricas de la resina en estado líquido y del material que forma el sustrato. Sin embargo, la compresibilidad de la resina en estado líquido es mayor que la del material que forma el sustrato. La cantidad de resina en estado líquido que es posible infiltrar, por unidad de volumen de poros abiertos, es por tanto superior a la que sería posible infiltrar aplicando únicamente presiones inferiores, y en particular la presión atmosférica.

Una presión elevada conduce a una reducción del volumen de la resina, lo que permite obtener un volumen de resina en estado líquido  $V_L$  al menos al 2 %, preferiblemente al menos al 5 %, más preferiblemente al menos 10 % o incluso al menos 15 % superior al volumen  $V_P$  de poros abiertos del sustrato.

Al curar la resina en estado líquido bajo presión, es posible de este modo crear fuerzas de pretensado que tienden a comprimir la resina una vez que vuelve a la presión atmosférica. El resultado es una resistencia mecánica considerablemente mejorada.

La alta presión se debe ejercer sobre la resina infiltrada en el sustrato mientras aún se encuentra en estado líquido y hasta que se haya curado al menos parcialmente. Preferiblemente, toda la resina impregnada en el sustrato en estado líquido se cura antes de volver a la presión atmosférica. Preferiblemente, la presión se mantiene, en esencia, constante hasta que toda la resina infiltrada se haya curado.

También se puede aplicar alta presión durante toda o parte de la fase de infiltración, lo que facilita ventajosamente la penetración de la resina en estado líquido y, por tanto, permite utilizar resinas más viscosas.

Preferiblemente, la alta presión se ejerce isostáticamente, o "uniaxialmente". Se pueden utilizar todos los métodos de presurización conocidos.

Ventajosamente, en la segunda forma de realización preferida, el bloque de material compuesto obtenido no presenta tensiones mecánicas que tiendan a separar la resina del sustrato (tensiones de tracción sobre la resina). Por el contrario, preferiblemente, el "exceso de volumen" de resina infiltrada y curada se determina, en función de la resina y del sustrato, para crear un pretensado, es decir, una presión permanente entre la resina en estado sólido y el sustrato. En otras palabras, preferiblemente, la resina en estado sólido es comprimida por el sustrato sinterizado. Esto aumenta considerablemente la resistencia mecánica del bloque de material compuesto.

Como alternativa al tratamiento de alta presión descrito anteriormente o, preferiblemente, como complemento de este tratamiento de alta presión, la infiltración de resina en estado líquido se prosigue, si es necesario bajo presión, durante el curado de la resina ya infiltrada y, aún más preferiblemente, este curado se controla de manera que se lleve a cabo desde el interior del sustrato hacia su periferia. Ventajosamente, la resina curada no obstaculiza por tanto la penetración de resina adicional en estado líquido dentro del sustrato. De este modo, es posible compensar la reducción del volumen ocupado por la resina infiltrada como consecuencia de su curado y, además, comprimir la resina en estado sólido.

Para controlar el curado se puede en particular actuar sobre uno o más de los siguientes parámetros:

- la concentración de acelerador y/o catalizador en la resina en estado líquido;
- la temperatura y el tiempo de permanencia a esta temperatura;
- la naturaleza química de la resina.

Preferiblemente, las condiciones óptimas, y en particular la alta presión que eventualmente se puede utilizar en la etapa F) y eventualmente en la etapa E), se determinan en función de la resina y del sustrato, midiendo la homogeneidad de la microdureza, la resistencia mecánica y las propiedades ópticas.

La resina puede ser, en particular, una resina quimiopolimerizable, tradicionalmente mezclada con un catalizador y un acelerador, infiltrada por ejemplo, a una presión de 500 bares y a una temperatura comprendida entre 80 °C y 100 °C.

La resina también puede ser una resina termoplástica infiltrada, por ejemplo, a una presión isostática de 2500 bares, a 250 °C, en un sustrato previamente puesto en vacío y calentado a 250 °C. La resina termoplástica también puede ser infiltrada, por ejemplo, a una presión de 3500 bar, a una temperatura de 300 °C, en un sustrato previamente puesto en vacío y calentado a una temperatura de 300 °C.

Por ejemplo, cuando la resina es quimiopolimerizable, se puede añadir una cantidad variable de acelerador. Al comienzo de la infiltración, por ejemplo, se puede infiltrar una resina que contenga una cantidad elevada de acelerador y, a continuación, a medida que avanza la infiltración, se puede reducir la concentración de acelerador en la resina infiltrada.

La naturaleza de la resina también puede ser variable. Por ejemplo, es posible, al comienzo de la infiltración, infiltrar una primera resina termopolimerizable a una primera temperatura y, a continuación, infiltrar una segunda resina termopolimerizable a una segunda temperatura superior a la primera. Por ejemplo, la infiltración puede comenzar con peróxido de benzoilo, polimerizable a 80°C, y continuar con di-t-butil-1,2,1-peróxido o di-t-amil-1,4,2-peróxido o incluso comil-1,8,8-peróxido, polimerizables a 120 °C. Para controlar el curado, basta con calentar el sustrato a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, por ejemplo, 90°C, con el fin de curar únicamente la primera resina en el núcleo del sustrato y, a continuación, calentar el sustrato a más de 120 °C para curar la segunda resina en la periferia. Una infiltración a una presión de unos 2000 bares resulta ventajosa.

Alternativamente, una resina quimiopolimerizable, por ejemplo, una primera resina mezclada con un catalizador y un acelerador, se puede infiltrar primero en el núcleo del sustrato, seguida, en su periferia, por una resina termopolimerizable, por ejemplo, una segunda resina mezclada con un catalizador. La resina periférica puede entonces curarse por calentamiento, por ejemplo, entre 80 °C y 100 °C, después de que la resina del núcleo del sustrato se haya curado. Una infiltración a una presión de unos 1500 bares resulta ventajosa.

Si es necesario, el bloque de material compuesto se somete a un tratamiento térmico adecuado para completar la polimerización, por ejemplo, a 100 °C durante una hora.

#### **Bloque de material compuesto fabricado a partir de sustrato poroso**

La invención también hace referencia a un bloque de material compuesto que comprende un sustrato de acuerdo con la invención, impregnado de una resina en estado sólido 30 (figura 5), preferiblemente fabricado según un método de fabricación de acuerdo con la invención, y en particular con curado, al menos de una parte de la resina, bajo alta presión (segunda forma de realización preferida).

Preferiblemente, el sustrato se conforma de manera que el bloque de material compuesto se pueda mecanizar mediante un dispositivo CAD-CAM, en particular mediante un dispositivo de mecanizado como el sistema CELAY® de Mikrona o CEREC 3 de SIRONA. En caso necesario, el bloque de material compuesto puede incorporar uno o más elementos que permitan la sujeción del sustrato mediante dichos dispositivos.

Según se muestra en la figura 5, el bloque de material compuesto comprende:

- una región con una dureza superior a 240 Vickers, denominada "región muy dura"  $R_{tdu}$ , y preferiblemente un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 30 GPa, y
- una región con una dureza superior a 60 Vickers e inferior a 180 Vickers, denominada "región dura"  $R_{du}$ , y, preferiblemente, un módulo elástico de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 15 GPa e inferior a 30 GPa.

Cada una de dichas regiones dura y muy dura tiene un volumen superior a 30 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 50 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 100 mm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 150 mm<sup>3</sup>. Dichas regiones muy dura y dura adoptan la forma de capas con un espesor superior a 3 mm, preferiblemente superior a 5 mm.

Preferiblemente, la región muy dura  $R_{tdu}$  tiene una dureza superior a 250 Vickers, preferiblemente superior a 300 Vickers, más preferiblemente superior a 350 Vickers, o incluso superior a 400 Vickers y/o preferiblemente inferior a 450 Vickers.

Preferiblemente, la región dura  $R_{du}$  tiene una dureza superior a 70 Vickers, preferiblemente superior a 80 Vickers y/o inferior a 180 Vickers, preferiblemente inferior a 170 Vickers o incluso inferior a 160 Vickers o inferior a 150 Vickers.

Preferiblemente, la región muy dura  $R_{tdu}$  tiene un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 35 GPa, preferiblemente superior a 40 GPa y/o preferiblemente inferior a 60 GPa.

Preferiblemente, la región dura  $R_{du}$  tiene un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 16 GPa, preferiblemente superior a 18 GPa y/o inferior a 28 GPa, preferiblemente inferior a 25 GPa.

Ventajosamente, estas propiedades mecánicas confieren a la prótesis dental obtenida a partir de este bloque de material compuesto una larga vida útil.

La región muy dura puede estar incluida en una región porosa o viceversa. Preferiblemente, la región muy dura coincide, en esencia, con una región porosa.

La región dura puede estar incluida en una región muy porosa o viceversa. Preferiblemente, la región dura coincide, en esencia, con una región muy porosa.

## 5 **Método de fabricación de una prótesis dental**

También se describe un método de fabricación de una prótesis dental que comprende una operación de mecanizado de un bloque de material compuesto de acuerdo con la invención, así como una prótesis dental fabricada o susceptible de haber sido fabricada utilizando un método de acuerdo con la invención.

Un método de fabricación de una prótesis dental de material compuesto puede comprender las siguientes etapas:

- 1) preparación de un sustrato poroso de acuerdo con la invención;
- 2) opcionalmente, rectificación de la forma del sustrato poroso;
- 3) opcionalmente, tratamiento silanizante en la superficie de los poros abiertos del sustrato poroso;
- 4) impregnación del sustrato poroso con una resina líquida;
- 5) curado de la resina en estado líquido, infiltrada en el sustrato poroso, opcionalmente seguido de un tratamiento térmico de consolidación;
- 6) conformación final.

El tratamiento de silanización en la etapa 3) tiene por objetivo aumentar la humectabilidad de la superficie de los poros por la resina en estado líquido, y en particular hacer esta superficie más hidrófoba. Preferiblemente, este tratamiento de silanización comprende una silanización por medio de alcoxisilano, halosilano, preferiblemente 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Tras la aplicación del agente silanizante, el sustrato se seca, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 100 °C y 200 °C, tradicionalmente durante varias horas.

El tratamiento de silanización puede, por ejemplo, llevarse a cabo de acuerdo con el método descrito en US 5.869.548.

Las etapas 4) y 5) corresponden a las etapas E) y F) de un método de fabricación de un bloque de material compuesto de acuerdo con la invención, tal como se ha descrito anteriormente.

## **Ejemplos**

El siguiente ejemplo se proporciona con fines ilustrativos y no restrictivos.

Se mezclaron los siguientes polvos:

- 30 % en volumen de un polvo de partículas de alúmina con percentiles  $D_{10}$  de 0,5  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$  y  $D_{90}$  de 6  $\mu\text{m}$ , proporcionando en particular partículas de esmalte; y
- 70 % en volumen de un polvo de partículas de alúmina con percentiles  $D_{10}$  de 2  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  de 5,5  $\mu\text{m}$  y  $D_{90}$  de 8  $\mu\text{m}$ , proporcionando en particular partículas de dentina;

El conjunto de partículas formado de este modo se mezcló con agua para formar una suspensión. La materia seca (partículas de alúmina) representaba el 50 % del volumen de la suspensión.

Se añadió un 0,05 % de ácido cítrico (aglutinante), en porcentaje de la masa de dicha suspensión.

El conjunto se mezcló por medio de un mezclador planetario y, a continuación, se centrifugó a una aceleración de 150 G durante 30 minutos. La masa centrifugada tenía las siguientes dimensiones: L: 40 mm; 1: 20 mm; e: 16 mm.

Se desechó el sobrenadante.

La relación  $V_e/(V_e+V_d)$  cerca de la cara de la masa centrifugada próxima al eje de rotación (cara del esmalte) era de 0,9.

La región de la preforma que se extiende desde la cara del esmalte hasta un plano paralelo a la cara del esmalte y definida de forma que dicha región represente el 25 % del volumen del sustrato, constituía una "región del esmalte".

La relación  $V_e/(V_e+V_d)$  cerca de la cara opuesta (cara de dentina), lejos del eje de rotación, era de 0,1.

La región de la preforma que se extiende desde la cara de dentina hasta un plano paralelo a la cara de dentina y definida de forma que dicha región represente el 25 % del volumen del sustrato, constituye una "región de dentina".

Acto seguido, la masa centrifugada se secó a 20 °C durante 24 horas, obteniéndose una preforma.

A continuación, se sacó la preforma del molde y, a continuación, se introdujo en un horno, con la cara esmaltada apoyada en una placa caliente previamente introducida en el horno.

El horno se calentó a 1100 °C durante 4 horas, con el fin de garantizar una sinterización de base, en esencia, homogénea de la preforma.

Acto seguido, se encendió la placa caliente sobre la que se había colocado la cara de esmalte, manteniendo el horno a 1100 °C, de manera que la cara de esmalte se calentó a una temperatura de 1300 °C durante 1,5 horas, por lo que se sometió a una sinterización adicional.

El tratamiento térmico dio lugar a un sustrato poroso con una porosidad abierta media del 40 %.

La región del sustrato poroso que se extiende desde la cara del esmalte hasta un plano paralelo a la cara del esmalte y definida de modo que dicha región represente el 25 % del volumen del sustrato, tenía un tamaño medio de poro, medido con un porosímetro de mercurio, de 0,2 µm. Constituía una "región porosa".

La región del sustrato poroso que se extiende desde la cara de la dentina hasta un plano paralelo a la cara de la dentina y definida de modo que dicha región representaba el 25 % del volumen del sustrato, tenía un tamaño medio de poro de 0,3 µm. Constituía una "región muy porosa".

El sustrato poroso se sometió de forma sucesiva a

- un tratamiento de silanización con una solución que tenga la siguiente composición, en porcentajes en masa:

metoxipropanol:	93,8 %
agua:	5 %
ácido acético:	0,2 %
silano:	1 %

- un secado a 150 °C durante 4 horas;

- una puesta en vacío;

- una infiltración de una resina a una temperatura de 60 °C bajo una presión de 80 bar, durante 4 horas, siendo la composición en masa de esta resina la siguiente:

UDMA:	99 %
DI-TERT-AMIL-PERÓXIDO:	1 %

- un calentamiento a 150 °C bajo una presión de 2000 bar durante 1 hora con el fin de polimerizar la resina.

En la práctica, después de la operación de silanización, el sustrato poroso se puede colocar en un molde de látex, hacerle el vacío, por ejemplo, a una presión de unos 100 mbar y, a continuación, se puede introducir la resina en estado líquido al vacío y cerrarse el molde. Tras la infiltración, el molde cerrado de este modo se puede introducir en una olla o autoclave donde se somete progresivamente a la presión de 2000 bares y a un calentamiento para consolidar la resina, antes de enfriarse y volver a la presión atmosférica.

La región porosa del sustrato correspondía a una "región muy dura" con una dureza de 380 Vickers y un módulo de Young de 55 GPa.

La región muy porosa del sustrato correspondía a una "región dura" con una dureza de 160 Vickers y un módulo de Young de 25 GPa.

Como queda claro, la invención permite obtener una variación continua y progresiva de las propiedades ópticas y/o mecánicas de un bloque de material compuesto destinado a la fabricación de una prótesis dental. Por consiguiente,



permite fabricar una prótesis dental cuyo aspecto y propiedades mecánicas son, en esencia, idénticas a los de un diente natural.

- 5 Por supuesto, la invención no se limita a las formas de realización descritas, ni a los ejemplos. En particular, la infiltración de resina en estado líquido se puede limitar a una región limitada del sustrato, y en particular limitarse a su región periférica.

## REIVINDICACIONES

1. Preforma destinada a la fabricación de una prótesis dental, comprendiendo dicha preforma un conjunto de partículas aglomeradas de material cerámico, material vitrocerámico o vidrio, tales que, en porcentajes volumétricos:
  - 5 - más del 40 % y menos del 90 % de las partículas de dicho conjunto tienen un tamaño superior a 0,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 3,5  $\mu\text{m}$ ; dichas partículas se denominarán en lo sucesivo "partículas de esmalte", y
  - más del 10 % y menos del 60 % de las partículas de dicho conjunto tienen un tamaño superior a 3,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 5,5  $\mu\text{m}$ , denominándose dichas partículas en lo sucesivo "partículas de dentina",siendo la microestructura de la preforma tal que existe un eje X, denominado "eje de variación", a lo largo del cual la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  cambia continuamente, designando  $V_e$  y  $V_d$  los porcentajes volumétricos de partículas de esmalte y partículas de dentina respectivamente,
  - 10 las partículas de esmalte y dentina juntas representan, en conjunto, más del 90 % del volumen de partículas aglomeradas,
  - siendo la distribución granulométrica del conjunto de partículas bimodal y comprendiendo modos principales primero y segundo, siendo el primer modo principal superior a 1,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 3,5  $\mu\text{m}$ , y siendo el segundo modo principal superior a 3,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 5,5  $\mu\text{m}$ .
2. Preforma de acuerdo con la reivindicación inmediatamente anterior, en la que las partículas de esmalte tienen un tamaño medio  $D_{50}$  superior a 1,5  $\mu\text{m}$  e inferior a 3,0  $\mu\text{m}$ , y/o las partículas de dentina tienen un tamaño medio  $D_{50}$  superior a 4,0  $\mu\text{m}$  e inferior a 5,0  $\mu\text{m}$ .
3. Preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que, en porcentajes volumétricos, más del 50 % de las partículas de dicho conjunto son partículas de esmalte y/o más del 30 % de las partículas de dicho conjunto son partículas de dentina.
4. Preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que, a lo largo del eje de variación, el porcentaje volumétrico de partículas de esmalte varía en sentido opuesto al porcentaje volumétrico de partículas de dentina.
5. Preforma según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la preforma tiene una primera región, denominada "región del esmalte", en la que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es superior a 0,9 y una segunda región, denominada "región de dentina", en la que la relación  $V_e/(V_e+V_d)$  es inferior a 0,1, las regiones de esmalte y dentina tienen forma de capas y se extienden desde caras opuestas de esmalte ( $F_e$ ) y dentina ( $F_d$ ) de la preforma, vistas a lo largo del eje de variación.
6. Preforma de acuerdo con la reivindicación inmediatamente precedente, teniendo dicha región de dentina una relación  $V_e/(V_e+V_d)$  inferior a 0,05 y/o representando las partículas de esmalte y dentina conjuntamente más del 95 % del volumen de la masa de dicho conjunto de partículas.
7. Método de fabricación de una preforma de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho método las etapas siguientes:
  - A) preparación de una suspensión que comprende
    - un conjunto de partículas, preferiblemente de material cerámico, comprendiendo dicho conjunto, en porcentajes volumétricos basados en el volumen de la masa de dicho conjunto de partículas:
      - 45 - más del 30 % y menos del 70 % de partículas de esmalte, y
      - más del 30 % y menos del 70 % de partículas de dentina,
    - un disolvente;
  - B) modificación de la distribución espacial de las partículas en la suspensión;
  - C) consolidación para formar una preforma.
8. Método de acuerdo con la reivindicación inmediatamente precedente, en el que la etapa B) comprende una centrifugación de la suspensión.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación inmediatamente precedente, en el que dicha centrifugación produce una aceleración superior a 50 G.
10. Método de fabricación de un sustrato poroso, comprendiendo dicho método fabricar una preforma de acuerdo con una cualquiera de las tres reivindicaciones inmediatamente precedentes, seguido de una etapa D) de sinterización de dicha preforma, en cuyo método la intensidad de sinterización de una región de la preforma es variable en función de su posición en la preforma, preferiblemente en función de su posición a lo largo del eje de variación.
11. Método de acuerdo con la reivindicación inmediatamente precedente, que comprende
  - una sinterización de base, en la que toda la superficie exterior de la preforma recibe, en esencia, la misma densidad de flujo térmico; y

- una sinterización adicional, durante la cual la densidad de flujo térmico varía en función de la parte de la superficie exterior de la preforma considerada, cuanto mayor sea la relación  $V_e/(V_e+V_d)$ , mayor será la densidad de flujo térmico durante la sinterización adicional.

- 5 12. Método de acuerdo con la reivindicación inmediatamente precedente, en el que, durante la sinterización adicional, una cara de la preforma en cuyas proximidades la concentración de partículas de esmalte es mayor, denominada "cara de esmalte" (Fe), descansa sobre una placa calefactora.
- 10 13. Soporte fabricado según un método conforme a una cualquiera de las tres reivindicaciones inmediatamente precedentes, comprendiendo dicho sustrato una región porosa (Rp) y una región muy porosa (Rpp), teniendo dichas regiones porosa y muy porosa cada una un espesor superior a 1 mm, teniendo la región porosa una porosidad abierta de entre el 5 % y el 20 %, y teniendo la región muy porosa una porosidad abierta de más del 20 % y menos del 40 %, teniendo la región porosa una porosidad abierta del 5 % menos que la región muy porosa,
- 15 14. Método de fabricación de un bloque de material compuesto a partir de un sustrato poroso, comprendiendo dicho método fabricar un sustrato poroso de acuerdo con un método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, seguido de las siguientes etapas E) y F):  
20 E) infiltración del sustrato poroso por medio de una resina en estado líquido;  
F) curado de toda la resina en estado líquido que impregna el sustrato;  
llevándose a cabo las etapas E) y F) a una presión superior a 100 MPa o 1000 bar.
- 25 15. Bloque de material compuesto para la fabricación de una prótesis dental, comprendiendo, dicho bloque, fabricado según un método de acuerdo con la reivindicación 14  
- una región denominada "muy dura" con una dureza superior a 240 Vickers, y preferiblemente un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 30 GPa, y  
- una región denominada "dura" con una dureza superior a 60 Vickers e inferior a 180 Vickers y, preferiblemente, un módulo de elasticidad de Young, medido según la norma ISO 10 477, superior a 15 GPa e inferior a 30 GPa,
- 30 16. Bloque de material compuesto para la fabricación de una prótesis dental, comprendiendo, dicho bloque, fabricado según un método de acuerdo con la reivindicación 15, teniendo cada una de dichas regiones dura y muy dura un volumen superior a 30 mm<sup>3</sup>, teniendo dichas regiones muy dura y dura en forma de capas más de 3 mm de espesor.

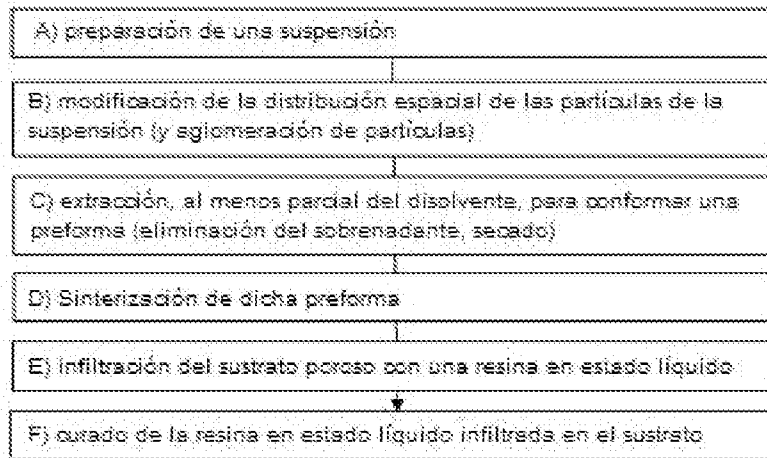


Fig. 1

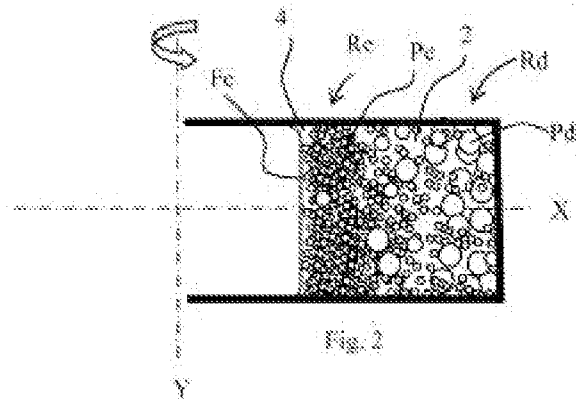


Fig. 2

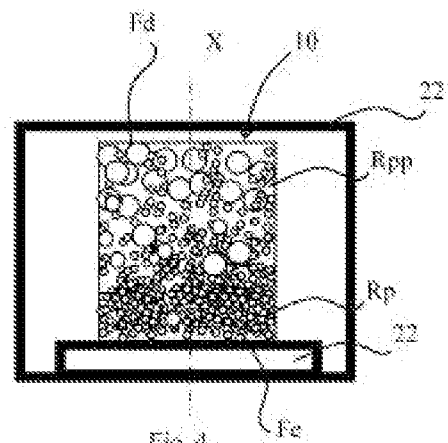


Fig. 4

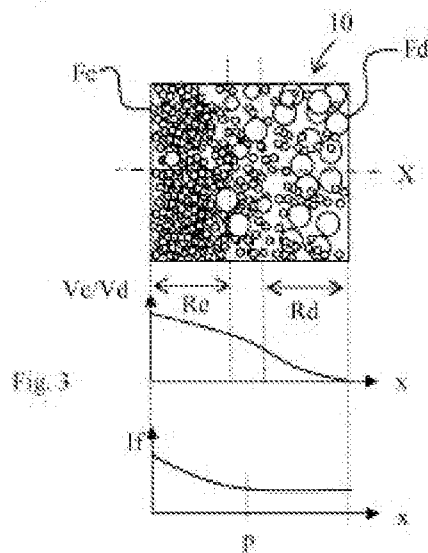


Fig. 3

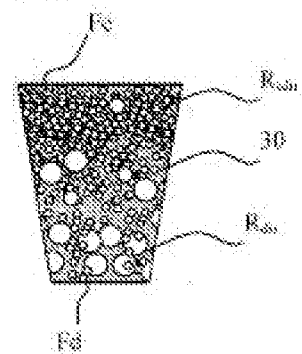


Fig. 5