



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015032559-9 B1



(22) Data do Depósito: 12/06/2014

(45) Data de Concessão: 16/06/2020

(54) Título: CERÂMICA ODONTOLÓGICA DE ZIRCÔNIA, ARTIGO ODONTOLÓGICO, E SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO

(51) Int.Cl.: A61K 6/00; A61K 6/02.

(30) Prioridade Unionista: 27/06/2013 US 61/840,055.

(73) Titular(es): IVOCLAR VIVADENT, INC..

(72) Inventor(es): DMITRI G. BRODKIN; YIJUN WANG; LING TANG; AJMAL KHAN; ANNA B. VERANO.

(86) Pedido PCT: PCT US2014042140 de 12/06/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/209626 de 31/12/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/12/2015

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a cerâmicas odontológicas de zircônia apresentando opalescência e tendo um tamanho dos grãos na faixa de 10 nm a 300 nm, uma densidade de no mínimo 99,5% da densidade teórica, uma transmitância da luz visível igual ou maior do que 45% em 560 nm, e uma resistência de no mínimo 800 MPa.

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CERÂMICA ODONTOLÓGICA DE ZIRCÔNIA, ARTIGO ODONTOLÓGICO, E SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO".**

**REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS**

[001] Este pedido reivindica prioridade para o Pedido de Patente dos Estados Unidos Número 61/840055, arquivado em 27 de junho de 2013, intitulado *Nanocrystalline Zirconia And Methods Of Processing Thereof* (N.T.: Zircônia Nanocristalina E Métodos De Processamento Da Mesma), cuja descrição é incorporada aqui, a este pedido de patente, por meio de referência em sua totalidade.

**CAMPO TÉCNICO**

[002] A presente invenção refere-se a restaurações odontológicas compreendendo nanozircônia e métodos de processamento da mesma, e mais particularmente a cerâmicas odontológicas de nanozircônia combinando translucência que equipara cerâmicas de vidro, opalescência simulando a dentição natural e alta resistência características da zircônia tetragonal.

**ANTECEDENTES**

[003] Atualmente, os melhores materiais de cerâmicas odontológicas de zircônia de contorno completo (monolíticos) disponíveis comercialmente são esteticamente inferiores aos materiais de cerâmicas de vidro à base de leucita ou dissilicato de lítio como IPS e.max ou IPS Empress devido à menor translucência e à falta de opalescência. São requeridas melhor transmitância da luz e melhores opalescências de modo a melhor simular a dentição natural. O esmalte humano tem translucência "anisotrópica" variável a qual introduz muitos efeitos óticos que são difíceis de replicar com material cerâmico. A opalescência é uma característica ótica do esmalte natural que pode criar um display visual altamente complexo. Até o momento, somente materiais de cerâmicas de vidro chegam perto de duplicar semelhante complexida-

de ótica da dentição natural incluindo opalescência. Ao mesmo tempo, os materiais de cerâmicas de vidro não são tão fortes quanto os materiais de zircônia, deste modo limitando sua utilização clínica a restaurações de unidade única e multi-unitárias e casos sem bruxismo.

[004] A Patente dos Estados Unidos Nº. 8.309.015, a qual é por este incorporada por meio de referência em sua totalidade, se refere a um método de processamento nanozircônia tetragonal com tamanhos de grãos abaixo de 100 nm. A estrutura sinterizada é reivindicada para somente conter poros menores do que cerca de 25 nm. O método carece de tecnologia de consolidação de forma em massa e não trata de, menciona ou discute opalescência. Ao invés, os requisitos estipulados na patente e nas reivindicações incluem o diâmetro de quaisquer poros os quais estão presentes na estrutura sinterizada de zircônia translúcida para ser de não mais de cerca de 25 nm, o qual, conforme se acreditaq, iria excluir este material de estar na faixa opalescente desejada conforme ensinado na presente invenção e também é irrealista para qualquer tecnologia de consolidação de forma em massa prática para produção de artigos odontológicos através de sinterização sem pressão.

[005] A Patente dos Estados Unidos Nº. 8.598.058, a qual é por este incorporada por meio de referência em sua totalidade, se refere a um método de processamento de artigos de nanozircônia com tamanhos de grãos abaixo de 200 nm e tamanho de poros abaixo de 50 nm compreendendo a partir de cerca de 0,5% até cerca de 5,0% de óxido de lantânio reivindicado para ser essencial para obter as propriedades reivindicadas. Novamente esta patente não trata de, menciona ou discute opalescência apesar de mostrar estruturas sinterizadas iluminadas com luz incidente por meio do que a opalescência seria óbvia caso presente.

[006] As Patentes dos Estados Unidos Nº. 7.655.586 e Nº.

7.806.694, ambas por este incorporadas por meio de referência em sua totalidade, se referem a um artigo odontológico e a métodos de fabricação compreendendo: um material cerâmico de zircônia tetragonal estabilizada com ítrio de único componente tendo grãos de tamanho médio dos grãos excedendo 100 nanômetros e não excedendo cerca de 400 nanômetros, em que o material cerâmico é fabricado de material particulado consistindo essencialmente de cristalitos cerâmicos com um tamanho médio de menos de cerca de 20 nm; em que o material particulado é sinterizado sem aplicação de pressão externa em uma temperatura de menos de cerca de 1300°C para uma densidade total em que o tamanho dos poros final não excede o tamanho do tamanho do cristalito cerâmico; e em que o material cerâmico apresenta no mínimo 30% de transmissão relativas da luz visível quando medido através de uma espessura de cerca de 0,3 até cerca de 0,5 mm. Novamente os requisitos estipulados nas patentes e nas reivindicações limitam o diâmetro dos poros e as distribuições de tamanho dos grãos obtêíveis os quais estão presentes na estrutura sinterizada de zircônia translúcida, os quais, conforme se acredita, iriam excluir este material de ser opalescente.

[007] As patentes e os pedidos de patente publicados que se seguem, direcionados para cerâmicas de zircônia ou métodos de processamento, são por este incorporados por meio de referência em sua totalidade: US 6.787.080, US 7.655.586, US 7.806.694 US 7.833.621, US 7.674.523, US 7.429.422, US 7.241.437, US 6.376.590, US 6.869.501, US 8.298.329, US 7.989.504, US 8.425.809, US 8.216.439, US 8.309.015, US 7.538.055, US 4.758.541, US 2011/0027742, US 2012/0058883, US 2010/0003630, US 2009/0274993, US 2009/0294357, US 2009/0115084, US 2011/0230340, US 2009/0004098, US 2010/0075170, US 2004/0222098, e US 2013/0313738. Entre estes US 8.298.329 e US 2013/0313738 descre-

vem cerâmicas odontológicas nano-cristalinas translúcidas e um processo de fabricação das mesmas por fundição de deslizamento (*slip-casting*) ou compactação de pós.

[008] As publicações que se seguem se referem ao processamento e às propriedades de cerâmicas de zircônia ou de alumina transparente.

[009] Adam, J., *et al.* "Milling of Zirconia Nanoparticles in a Stirred Media Mill", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [9] 2836-2843 (2008)

[0010] Alaniz, J. E., *et al.* "Optical Properties of Transparent Nano-crystalline Yttria Stabilized Zirconia", *Opt. Mater.*, 32, 62-68 (2009)

[0011] Anselmi-Tamburini, *et al.* "Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering", *Adv. Funct. Mater.* 17, 3267–3273 (2007)

[0012] Apetz, R., *et al.* "Transparent Alumina: A Light Scattering Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [3], 480-486 (2003)

[0013] Binner, J., *et al.* "Processing of Bulk Nanostructured Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1329-1339 (2008)

[0014] Binner, J. *et al.* "Compositional Effects in Nanostructured Yttria Partially Stabilized Zirconia" *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, 8, 766–782 (2011)

[0015] Casolco, S.R. *et al.* "Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors" *Scripta Mater.* 58 [6], 516-519 (2007)

[0016] Garcia, *et al.* "Structural, Electronic, and Optical Properties of ZrO<sub>2</sub> from Ab Initio Calculations", *J. Appl. Phys.*, 100 [1], 104103 (2006)

[0017] Klimke, *et al.* "Transparent Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [6] 1850-1858 (2011)

[0018] Knapp, K. "Understanding Zirconia Crown Esthetics and Optical Properties", Inclusive Magazine, (2011)

- [0019] Rignanese, *et al.*, "First-principles Study of the Dynamical and Dielectric Properties of Tetragonal Zirconia" Phys. Rev. B, 64 [13], 134301 (2001)
- [0020] Srdic, V. V., *et al.* "Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis" J. Am. Ceram. Soc. 83 [4], 729-736 (2000)
- [0021] Srdic, V. V., *et al.* "Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis" J. Am. Ceram. Soc. 83 [8], 1853-1860 (2000)
- [0022] Trunec, *et al.* "Compaction and Pressureless Sintering of Zirconia Nanoparticles" J. Am. Ceram. Soc. 90 [9] 2735-2740 (2007)
- [0023] Vladimir V. Srdic', Markus Winterer, and Horst Hahn. "Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis". J. Am. Ceram. Soc., 83 [4] 729–36 (2000)
- [0024] A maioria ou todas as patentes e publicações de patente listadas acima descrevem uma variedade de propriedades de materiais de nanozircônia tetragonal e métodos de processamento dos mesmos. Todas estas fontes parecem descrever sinterização com aplicação de pressão externa tal como HIP ou SPS.
- [0025] A transmissão da luz a cerca de 550 a 560 nm é comumente aceita para comparar a transmitância da luz de materiais odontológicos, especialmente materiais odontológicos de zircônia, a qual está relacionada com a resolução de cores/a sensibilidade da visão fotópica dos olhos humanos. Nos seres humanos, a visão fotópica permite a percepção das cores, mediada por células cone na retina. O olho humano usa três tipos de cones para sentir a luz em três bandas de cor. Os pigmentos biológicos dos cones têm valores de absorção máxima em comprimentos de onda de cerca de 420 nm (violeta azulado), 534 nm (Verde Azulado), e 564 nm (Verde Amarelado). Suas faixas de sensibilidade se sobrepõem para proporcionar visão por todo o espec-

tro visível a partir de cerca de 400 nm até cerca de 700 nm. As cores são percebidas quando os cones são estimulados, e a cor percebida depende de quanto cada tipo de cone é estimulado. O olho é mais sensível à luz verde (555 nm) porque o verde estimula dois dos três tipos de cones quase igualmente; portanto a transmissão da luz a 560 nm é usada como uma base para a caracterização dos materiais de zircônia altamente translúcidos da presente invenção.

[0026] A opalescência é uma das características óticas importantes da dentição natural que é crucial para replicar em material de restauração odontológica estética de modo a fabricar restaurações odontológicas naturais. Frequentemente este requisito estético é referido como a "vitalidade de uma restauração". É um efeito ótico de conhecimento geral resultando em uma aparência azulada na cor refletida e uma aparência laranja/marrom na cor transmitida. A propriedade de opalescência geralmente está associada com a dispersão dos comprimentos de onda mais curtos do espectro visível, por inclusões da(s) segunda(s) fase(s) tendo um índice de refração diferente da fase de matriz. Nos dentes humanos, a opalescência do esmalte natural está relacionada com a dispersão da luz e a dispersão produzida pela organização espacial complexa dos constituintes elementais do esmalte - nanocristais de hidroxiapatita. Os cristalitos de hidroxiapatita que formam o esmalte humano são arranjados em feixes ou folhas formando bastonetes (feixes) e interbastonetes (folhas), os quais são organizados em uma estrutura semelhante a favo de mel. O tamanho dos cristais médio é 160 nm de comprimento e 20 a 40 nm de largura. À medida que a luz passa através do esmalte, os bastonetes dispersam e transmitem a luz de comprimentos de onda mais curtos, tornando o esmalte opalescente.

[0027] O grau de opalescência pode ser quantificado por uma medição por espectrofotometria colorimétrica com um padrão CIE. Por

exemplo, Lee *et al.* (vide referências abaixo) usam o "Parâmetro de Opalescência" (OP) como uma medida da opalescência. Kobashigawa et. al. (Patente dos Estados Unidos No. 6.232.367) usam a mesma fórmula básica, mas a denominaram "Diferença de Cromaticidade". O parâmetro opalescência (OP ou "Diferença de Cromaticidade") é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$OP = [(CIEa_T * -CIEa_R *)^2 + (CIEb_T * -CIEb_R *)^2]^{1/2}$ , em que  $(CIEa_T * -CIEa_R *)$  é a diferença entre os modos de transmissão e de reflectância na coordenada das cores vermelho-verde a\*;  $(CIEb_T * -CIEb_R *)$  é a diferença entre os modos de transmissão reflectância na coordenada de amarelo-azul b\*. Usando esta fórmula, a OP da zircônia "translúcida" do estado corrente da arte disponível comercialmente é calculada para estar na faixa a partir de cerca de 5 a cerca de 7. Estes materiais comerciais são claramente não opalentes. De acordo com dados da literatura, acredita-se que materiais com baixos valores de OP não sejam opalentes. A faixa do OP medido para esmalte humano claramente opalente foi de 19,8 a 27,6. De acordo com Kobashigawa, para corresponder à vitalidade dos dentes naturais, o valor do OP deve ser no mínimo 9, e de modo preferencial superior, de modo que o efeito de opalescência seja claramente observado. Por outro lado não é útil equiparar altos valores de OP do esmalte humano "somente por números" uma vez que a restauração não vai misturar bem com os dentes adjacentes na boca do paciente.

[0028] As publicações que se seguem se referem a mecanismos de opalescência em materiais naturais ou sintéticos.

[0029] Cho, M.-S. *et al.* "Opalescence of all-ceramic core and veneer materials", Dental Materials, 25, 695-702, (2009)

[0030] Egen, M. *et al.* "Artificial Opals as Effect Pigments in Clear-Coatings", Macromol. Mater. Eng. 289, 158-163, (2004)

[0031] Lee, Y.-K., *et al.* "Measurement of Opalescence of Resin

- Composites", Dental Materials 21, 1068-1074, (2005)
- [0032] Lee, Y.-K., *et al.* "Changes in Opalescence and Fluorescence Properties of Resin Composites after Accelerated Aging", Dental Materials 22, 653-660, (2006)
- [0033] Lee, Y.-K., "Influence of Scattering /Absorption Characteristics on the Color of Resin Composites" Dental Materials 23, 124-131, (2007)
- [0034] Lee, Y.-K., " Measurement of Opalescence of Tooth Enamel", Journal of Dentistry 35, 690-694, (2007)
- [0035] Kobashigawa, A. I. *et al.*, "Opalescente Fillers for Dental Restorative Composites", US patent 6,232,367 B1, (2001)
- [0036] Peelen. J. G. J. *et al.* "Light Scattering by Pores in Polycrystalline Materials: Transmission Properties of Alumina", Journal of Applied Physics, 45, 216-220, (1974)
- [0037] Primus, C. M., *et al.* "Opalescence of Dental Porcelain Enamels" Quintessence International, 33, 439-449, (2002)
- [0038] Yu, B., *et al.* "Difference in Opalescence of Restorative Materials by the Illuminant", Dental Materials 25, 1014-1021, (2009)
- [0039] White *et al.*, Biological Organization of Hydroxyapatite Crystallites into a Fibrous Continuum Toughens and Controls Anisotropy in Human Enamel, J Dent Res 80(1): 321-326, (2001).
- [0040] Seria extremamente benéfico ter alta translucência de cerâmicas de vidro combinada com alta resistência da zircônia tetragonal e opalescência simulando a dentição natural no mesmo material de restauração odontológica sinterizável abaixo de 1200°C, o qual possa ser processado em uma restauração de zircônia de contorno completo usando técnicas convencionais e equipamento tais como os sistemas de CAD/CAM odontológicos, fornos de prensagem odontológica e fornos odontológicos. Também podem ser usados outras técnicas e equipamento usados com sucesso em outras áreas de tecnologia para

produção em massa de partes moldadas e componentes quase líquidos.

## SUMÁRIO

[0041] Estas e outras características são obtidas pelas estruturas de nanozircônia da presente invenção. Em uma modalidade, determinadas faixas de condições do processamento são utilizadas para produzir estruturas de nanozircônia que são opalescentes em verde, marrom (pré-sinterizadas) e condição totalmente densa conforme mostrado na Figura 2. As estruturas de nanozircônia opalescente também podem ser quase transparentes ou altamente translúcidas em todos os estágios do processamento (transmitância da luz visível igual ou maior do que 45% e de modo preferencial maior do que 50% em 560 nm para amostras de 1 mm) e resultam em estruturas de zircônia tetragonal totalmente densas (densidade de no mínimo 99,5% ou superior e de modo preferencial ≥99,9% densas) que além de alta transmitância da luz também compreendem alta resistência (resistência de no mínimo 800 MPa ou superior e de modo preferencial ≥1200 MPa de resistência) e sinterabilidade em temperaturas abaixo de 1200°C em fornos odontológicos convencionais a qual é especialmente importante para aplicações de restauração odontológica.

[0042] A Figura 1 mostra a dependência espectral (comprimento de onda) da transmitância da luz dentro da faixa da luz visível de 400 a 700 nm para uma variedade de materiais odontológicos incluindo as marcas de zircônia "translúcida" comercial do estado corrente da arte fabricadas a partir dos pós Zpex™ e Zpex™ Smile produzidos pela Tosoh (Japão). A transmitância luminosa dos materiais produzidos a partir de Zpex™ e Zpex™ Smile medida a 560 nm, o comprimento de onda da luz visível da "máxima importância fisiológica" acima mencionada, é de 39% e de 46%, respectivamente para amostras de 1 mm. A diferença na transmitância da luz entre amostras de Zpex™ e Zpex™

Smile é relacionada com seu teor de Ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) e a composição da fase resultante: enquanto zircônia produzida a partir de Zpex™ compreendendo 3% em mols de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é tetragonal, zircônia produzida a partir de Zpex Smile (~5,3% em mols de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) compreende tanto fases tetragonais quanto cúbicas, portanto é mais translúcida porém somente metade tão forte quanto a zircônia tetragonal (~1200 MPa vs ~600 MPa, respectivamente). Ambos os materiais bem como outros materiais de zircônia comercial são claramente não opalescentes.

[0043] Comparando as curvas apresentadas na Figura 1, se torna evidente que materiais de nanozircônia opalescente da presente invenção têm curvas de transmitância espectral mais acentuadas conforme medido no modo de transmitância por um espectrofotômetro da luz visível convencional equipado com uma esfera de integração. Isto é consistente com o fato de que sendo opalescentes, os materiais de nanozircônia da presente invenção espalham a luz azul, isto é, comprimentos de onda mais curtos, preferencialmente, enquanto permitindo que a luz vermelha amarelada, isto é, comprimentos de onda mais longos, transmita através com dispersão limitada. Deste modo, nos permite definir suas vantajosas propriedades de transmitância da luz como sendo maior do que 45% e de modo preferencial maior do que 50% em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia não sombreada ou "colorida naturalmente" e maior do que 35% e de modo preferencial maior do que 40% em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia sombreada intencionalmente dopada com íons corantes tais como Fe, Cr, Ni, Co, Er, Mn e outros íons/óxidos listados nas Patentes dos Estados Unidos Nos.: 6.713.421 e 8.178.012, as quais são por este incorporadas por meio de referência em sua totalidade. Tipicamente, a transmitância da luz da zircônia sombreada é 5 a 10% menor do que a transmitância da luz da zircônia não sombreada ou "colorida naturalmente".

[0044] Na nanozircônia tetragonal da presente invenção, acredita-se que a opalescência provenha da interação da luz visível com a estrutura cristalina específica e as distribuições de tamanho dos grãos/poros. Em particular, nós especulamos que ocorre dispersão essencialmente devido à existência de poros residuais e/ou à birrefringência dependente do tamanho dos grãos e as diferenças associadas no índice de refração entre os poros e a matriz de zircônia tetragonal ou entre diferentes orientações cristalográficas em uma estrutura de cristal de cristalitos de nanozircônia individuais. Neste fenômeno ótico complexo ou combinação de fenômenos óticos resultando em opalescência, tanto a porosidade total quanto a distribuição de tamanho dos poros vão aetar a dispersão relacionada com os poros em todos os estágios do processamento da nanozircônia a partir de verde até marrom até estruturas sinterizadas; ao mesmo tempo a contribuição da birrefringência intrínseca à zircônia tetragonal é dependente da distribuição de tamanho dos grãos em estruturas parcialmente ou totalmente sinterizadas. Normalmente os tamanhos dos poros e de grãos em compactos de nanozircônia bem formados são da mesma escala e aumentam concomitantemente com a densificação e com o crescimento dos grãos. O nível de opalescência desejado existe somente para combinação de porosidade específica, e distribuições de tamanho dos poros/grãos. A dispersão seletiva de somente os comprimentos de onda curtos da luz visível é a chave para obter uma combinação de opalescência ótica e um alto nível de translucência. Pode ser especulado que um dos modelos de dispersão aplicáveis é a dispersão de Rayleigh, na qual o tamanho das espécies de dispersão são muito menores do que o comprimento de onda incidente, a intensidade da dispersão ( $I$ ) é fortemente dependente do comprimento de onda, e a intensidade espalhada sobre tanto as direções para a frente quanto para trás são iguais para um comprimento de onda específico. De acordo com a

teoria de dispersão de Rayleigh, o fato de que a seção transversal da dispersão  $\sigma_s$  é proporcional a  $\lambda^{-4}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente explica porque os comprimentos de onda mais curtos (azul) são espalhados mais fortemente do que os comprimentos de onda mais longos (vermelhos). Por exemplo, o mesmo centro/sítio de dispersão em nanoescala vai espalhar um comprimento de onda em 430 nm (na gama azul) por um fator de 6 vezes mais eficientemente comparado com um comprimento de onda de 680 nm (na gama vermelha). Em consequência, um observador vai descobrir que as amostras aparecem de cor azulada quando são observadas a partir do mesmo lado da fonte de luz ao passo que aparecem de cor amarelada e avermelhada quando são observadas a partir do lado oposto da fonte de luz. Esta característica única dos materiais de nanozircônia da presente invenção ocorre somente para métodos de processamento e materiais de partida específicos descritos abaixo resultando em semelhantes distribuições de tamanho dos grãos e poros específicas durante uma transição a partir de um estágio transparente até um translúcido dentro da faixa total de tamanhos dos grãos de 10 nm a 300 nm e tamanho dos poros final na sua maior parte maior do que 25 nm, e de modo preferencial maior do que 30 nm com a porosidade total sendo de menos de 0,5% e de modo preferencial menos de 0,1% (nas estruturas de nanozircônia totalmente densas). O tamanho médio dos grãos na zircônia opalescente translúcida da presente invenção conforme medido de acordo com o método de teste ASTM E112 – 12 é de 40 nm a 150 nm, de modo preferencial de 50 a 100 nm, e de modo o mais preferencial de 50 a 80 nm.

[0045] Os materiais da presente invenção são especialmente úteis para restaurações de contorno completo combinando a resistência da zircônia com a estética de padrões de referência de cerâmicas de vidro.

[0046] Em várias modalidades, restaurações odontológicas compreendendo opalescente nanozircônia podem ser moldadas por moagem, moldagem por injeção, deposição eletroforética, fundição de gel, etc.

[0047] As restaurações odontológicas de nanozircônia opalescente da presente invenção compreendem as seguintes características principais:

[0048] Opalescentes com valores de OP acima de 9 e de modo preferencial acima de 12.

[0049] Quase transparentes ou altamente translúcidas em condição sombreada ou não sombreada (natural): Transmitância da luz de no mínimo 45% e de modo preferencial maior do que 50% em um comprimento de onda de 560 nm ou mesmo em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia não sombreada ou "colorida naturalmente" para amostras de 1 mm; e maior do que 35% e de modo preferencial maior do que 40% em 560 nm ou mesmo em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia sombreada intencionalmente dopada com íons corantes para amostras de 1 mm.

[0050] Predominantemente tetragonais, isto é, a fase principal é zircônia tetragonal (menos de 10% cúbica) e de modo preferencial YTZP, isto é, Policristal de Zircônia Tetragonal Estabilizada com Ítria (*Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal*) com teor de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dentro da faixa de 0 a 3% em mol.

[0051] Tamanho dos grãos dentro da faixa geral de 10 nm a 300 nm, ou de 20 nm a 250 nm, em condição totalmente sinterizada conforme confirmado por análise de superfícies de fratura (vide superfície de fratura representativa nas Figuras 11A, 11B e 11C).

[0052] O tamanho médio dos grãos na zircônia opalescente translúcida da presente invenção conforme medido de acordo com o método de teste ASTM E112 (ou EN 623-3) é de 40 nm a 150 nm, de modo

preferencial de 50 a 100 nm, e de modo o mais preferencial de 50 a 80 nm.

[0053] Tamanho dos poros na sua maior parte maior do que 25 nm, de modo preferencial 30 nm quando a densidade é maior do que 99,5%. De modo o mais preferencial a porosidade é menor do que 0,1% (densidade  $\geq$  99,9% da densidade teórica) para máxima transmitância da luz visível.

[0054] Forte — ISO 6872 resistência flexural de no mínimo 800 MPa ou superior, e de modo preferencial  $\geq$  1200 MPa de resistência; e de modo o mais preferencial  $\geq$  2 GPa de resistência.

[0055] Sinterizáveis em temperaturas  $<$  1200°C usando fornos odontológicos convencionais ou fornos odontológicos de micro-ondas.

[0056] Moldadas por CAD/CAM, EPD, LPIM, prensagem térmica odontológica (como lingotes de cerâmicas de vidro) similar a LPIM e fundição de gel usando moldes de RP.

[0057] A zircônia pode incluir um aditivo de estabilização selecionado entre Y, Ce, Mg, ou misturas dos mesmos, ou outro aditivo de estabilização conhecido.

[0058] Os números e faixas na especificação e nas reivindicações podem cobrir valores obtidos aplicando as regras regulares de arredondamento e/ou até +/- 5%.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0059] As modalidades da presente invenção vão ser mais plenamente entendidas e apreciadas por meio da Descrição Detalhada que se segue em conjunto com os desenhos anexados, nos quais:

[0060] A Figura 1 mostra a dependência espectral (comprimento de onda) da transmitância da luz dentro da faixa da luz visível de 400 a 700 nm para uma variedade de materiais odontológicos incluindo as marcas de zircônia "translúcida" comercial do estado corrente da arte

fabricadas a partir dos pós Zpex™ e Zpex™ Smile produzidos pela Tosoh (Japão).

[0061] A Figura 2 mostra a transição de material de nanozircônia tetragonal desta invenção a partir de estágio verde quase transparente até translúcido totalmente denso.

[0062] As Figuras 3A e 3B comparam a transmitância da luz e a opalescência dos materiais de nanozircônia da presente invenção em verde, marrom e condição totalmente densa com materiais de zircônia odontológicos comerciais em uma condição totalmente densa.

[0063] A Figura 4 mostra uma planilha genérica do método de processamento da presente invenção.

[0064] A Figura 5 mostra uma planilha de uma modalidade do processo de acordo com a presente invenção.

[0065] A Figura 6 mostra um folheado feito de nanozircônia totalmente densa da presente invenção apresentando opalescência claramente visível.

[0066] A Figura 7 mostra uma microestrutura de estrutura de nanozircônia opalescente 99,9% densa com tamanho médio dos grãos de 136 nm sinterizada em um forno odontológico convencional de acordo com a presente invenção conforme descrito no Exemplo 1A.

[0067] A Figura 8 mostra uma microestrutura de estrutura de nanozircônia opalescente 99,9% densa com tamanho médio dos grãos de 112 nm sinterizada em um forno odontológico convencional de acordo com a presente invenção conforme descrito no Exemplo 1C.

[0068] A Figura 9 mostra uma microestrutura de estrutura de nanozircônia opalescente 99,9% densa com tamanho médio dos grãos de 108 nm sinterizada em um forno odontológico convencional de acordo com a presente invenção conforme descrito no Exemplo 2A com um poro de no mínimo 35 nm marcado no micrógrafo SEM.

[0069] A Figura 10 mostra uma microestrutura de estrutura de na-

nozircônia opalescente 99,9% densa com tamanho médio dos grãos de 91 nm sinterizada em um forno de microondas híbrido de acordo com a presente invenção conforme descrito no Exemplo 4B.

[0070] As Figuras 11A, 11B e 11C mostram superfícies de fratura de alguns dos materiais de nanozircônia da presente invenção em várias ampliações ilustrando faixa de tamanhos dos grãos típica e nanoporos ocasionais com medidas variando de 30 nm a 100 nm.

[0071] A Figura 12 mostra a transição de estruturas de nanozircônia transparentes para opacas produzidas a partir de suspensão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> à base de solvente orgânico sem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou qualquer outro estabilizador de fase tetragonal.

[0072] A Figura 13A mostra a distribuição de tamanho das partículas de suspensão de nanozircônia concentrada até ~17 % em volume de suspensão a 4,5% em volume antes de (1) e depois de moagem por atrito (2).

[0073] A Figura 13B mostra o tamanho das partículas de suspensão de nanozircônia a ~17% em volume conforme recebida antes de (1) e depois de moagem por atrito (2).

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[0074] Surpreendentemente se descobriu que dentro de uma certa faixa de condições do processamento e tamanhos de partículas de partida as estruturas de nanozircônia resultantes são opalescentes em verde, marrom (ou pré-sinterizadas) e, de modo o mais importante, em condição totalmente densa. Estruturas de nanozircônia opalescente também podem ser quase transparentes ou altamente translúcidas em todos os estágios do processamento e resultam em estruturas totalmente densas (em ≥99,5% densas) que além de alta transmitância da luz também compreendem alta resistência (≥800 MPa e mesmo em excesso de 2 GPa) e sinterizáveis em temperaturas abaixo de 1200°C em fornos odontológicos convencionais o que é especialmente impor-

tante para aplicações de restauração odontológica. Os materiais da presente invenção são especialmente úteis para restaurações de contorno completo combinando a resistência da zircônia com a estética de padrões de referência de cerâmicas de vidro. Restaurações odontológicas compreendendo opalescente nanozircônia podem ser moldadas por maquinagem (*machining*)/moagem, moldagem por injeção, odontológica prensagem térmica, deposição eletroforética, fundição de gel e outras tecnologias odontológicas ou tecnologias usadas em indústria em geral para modelagem de cerâmicas de alta performance. Especificamente, espaços vazios por CAD/CAM podem ser formados por fundição de deslizamento (nanoparticulados mais grosseiros somente), fundição centrífuga, fundição por gotejamento, moldagem por injeção, prensagem por filtro e deposição eletroforética (EPD).

[0075] Acredita-se que seja a distribuição de tamanho dos poros e/ou a distribuição de tamanho dos grãos específicas que tornem predominantemente a zircônia tetragonal de fase única desta invenção tanto altamente translúcida quanto opalescente. Nós especulamos que, de modo a gerar opalescência em uma nanozircônia totalmente densa, no mínimo uma porção, de modo preferencial uma maior porção das espécies de dispersão (por exemplo, grãos tetragonais com índice de refração anisotrópico e nanoporos ocasionais) forme algum tipo de "sub-estrutura ótica" e tenha um tamanho ou diâmetro característico dentro de uma faixa específica, razoavelmente estreita. Dentro desta faixa, as espécies de dispersão são suficientemente grandes para provocar dispersão adequada da luz azul porém suficientemente pequenas para não provocar muita dispersão da luz amarela-vermelha, o que pode ser explicado pelo modelo de dispersão de Rayleigh. A aproximação de Rayleigh geralmente é aplicável a espécies de dispersão muito menores do que o comprimento de onda da luz ou especificamente para efeitos de birrefringência quando o tamanho dos

grãos tetragonais é no mínimo uma ordem de magnitude menor do que o comprimento de onda da luz visível. O modelo de Mie não é restrito pelo tamanho dos grãos. Ambos os modelos coincidem quando o tamanho dos grãos é menor do que 50 nm. Será obtida opalescência maximizada quando as espécies de dispersão presentes têm em torno de ou logo abaixo dos tamanhos transicionais entre o modelo de Rayleigh e o modelo de Mie (onde estes modelam começam a divergir). Adicionalmente pode ser especulado que assim que seu tamanho excede a faixa transicional, o efeito de opalescência vai desaparecer em grande parte quanto menos o mecanismo de dispersão de Mie dependente do comprimento de onda for operacional. Este limite de tamanho superior para a opalescência é ditado por diferenças no índice de refração entre os poros e a matriz de zircônia tetragonal e/ou entre diferentes orientações cristalográficas em uma estrutura de cristal de cristalitos de nanozircônia individuais. Além disso, outro fator crucial que impõe um limite superior sobre o tamanho das espécies de dispersão (a maioria dos grãos uma vez que a porosidade residual é mínima) é a alta translucência requerida para cerâmicas odontológicas estéticas. Além disso o sombreamento da nanozircônia invariavelmente adicionalmente reduz a transmitância da luz visível total impondo restrições adicionais sobre a distribuição de tamanho dos grãos de modo a obter a mesma transmitância da luz. Tipicamente a transmitância da luz da zircônia sombreada é cerca de 5 a 10% menor do que a transmitância da luz da zircônia não sombreada ou "colorida naturalmente".

[0076] A opalescência e outras propriedades físicas dos materiais da presente invenção podem ser quantificadas dentro das seguintes faixas:

Propriedade	Faixa Ampla	Faixa Preferencial
Química e composição das fases	Predominantemente zircônia tetragonal com menos de 15% de fase monoclinica e cúbica combinada.	YTZP (policristal de zircônia tetragonal estabilizada com ítria) com 0 a 3 moles % de $\text{Y}_2\text{O}_3$
Opalescência	Visualmente opalescente com valores de OP acima de 9	Valores de OP de modo preferencial acima de 12
Quase transparente ou altamente translúcida em condição sombreada ou não sombreada (natural)	Transmitância da luz maior do que 45% em comprimento de onda de 560 nm ou mesmo em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia não sombreada ou "colorida naturalmente"; e maior do que 35% em 560 nm ou mesmo em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia sombreada intencionalmente dopada com íons corantes (para equiparar padrões de sombra interna ou externa aproximando às cores dos dentes)	De modo preferencial transmitância da luz maior do que 50% em comprimento de onda de 560 nm ou mesmo em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia não sombreada ou "colorida naturalmente"; e maior do que 40% em 560 nm ou mesmo em toda a faixa espectral de 560 nm a 700 nm para nanozircônia sombreada intencionalmente dopada com íons corantes (para equiparar padrões de sombra interna ou externa aproximando às cores dos dentes).
Faixa total do tamanho dos grãos em condição totalmente sinterizada	No mínimo 95% dos grãos por volume são de 10 nm a 300 nm de tamanho (ou diâmetro), ou de 20 nm a 250 nm de tamanho (diâmetro)	Todos os grãos são de 10 nm a 300 nm de tamanho (ou diâmetro)
Tamanho dos grãos	De 40 nm a 150 nm,	De modo preferencial de

Propriedade	Faixa Ampla	Faixa Preferencial
médio medido de acordo com o método de teste ASTM E112 (ou EN 623-3)		50 a 100 nm, e de modo o mais preferencial de 50 a 80 nm.
Densidade/porosidade residual em condição totalmente sinterizada	Tamanho dos poros na sua maior parte maior do que 30 nm em que a densidade é maior do que 99,5%.	De modo o mais preferencial a porosidade é menor do que 0,1% (densidade $\geq$ 99,9% da densidade teórica)
Resistência flexural	Resistência flexural da ISO 6872 de no mínimo 800 MPa ou superior	De modo preferencial $\geq$ 1200 MPa de resistência flexural; e de modo o mais preferencial $\geq$ 2 GPa de resistência flexural
Sinterizável em temperaturas $<1200^{\circ}\text{C}$ sem aplicação de pressão externa (sinterização sem pressão)	Sinterizável em temperaturas $<1200^{\circ}\text{C}$ usando fornos odontológicos convencionais ou fornos odontológicos de micro-ondas	Sinterizável em temperaturas $\leq 1150^{\circ}\text{C}$ usando fornos odontológicos convencionais ou fornos odontológicos de micro-ondas
Moldados por CAD/CAM, EPD, LPIM, prensagem térmica odontológica (como lingotes de cerâmicas de vidro) similar a LPIM e fundição de gel usando moldes de RP	O modo preferencial é maquinagem de espaços vazios parcialmente sinterizados formados por fundição de deslizamento (uso limitado - para nanoparticulados mais grosseiros somente), fundição centrífuga, fundição por gotejamento, fundição de gel, moldagem por injeção, prensagem por filtro e deposição eletroforética (EPD)	

[0077] De modo a ilustrar adicionalmente as propriedades vantajosas listadas na tabela acima, as Figuras 3A e 3B comparam a transmittância da luz e a opalescência dos materiais de nanozircônia da pre-

sente invenção com materiais de zircônia odontológicos comerciais. Em uma modalidade preferencial, o processo mostrado esquematicamente na Figura 4 vai resultar em espaços vazios fresáveis (*millable*) verdes ou pré-sinterizados (marrom) que podem ser adicionalmente processados em artigos odontológicos tais como restaurações odontológicas (espaços vazios, FPDs de contorno completo (dentaduras parciais fixas), pontes, pontes de implante, estruturas multiunião, *abutments*, coroas, coroas parciais, folheados, *inlays*, *onlays*, retentores ortodônticos, mantenedores de espaço, aparelhos de substituição de dente, talas, dentaduras, pilares (*posts*), dentes, jaquetas, revestimentos, facetas, implantes, cilindros, e conectores) usando disponível comercialmente sistemas de CAD/CAM odontológicos. Nas modalidades alternativas, artigos odontológicos podem ser formados diretamente a partir de suspensão por EPD, fundição de gel nos moldes ampliados formados por rápida prototipagem (RP). Em outra modalidade alternativa, os nanoparticulados da presente invenção podem ser proporcionados como matéria prima para moldagem por injeção. No último caso os moldes ampliados para moldagem por injeção de baixa pressão (LPIM) podem ser formados por RP. RP é útil para formar moldes que são ampliados para compensar o encolhimento por sinterização isotrópica dos materiais da presente invenção quando são sinterizados a partir de estado verde ou pré-sinterizado até uma densidade total.

[0078] É importante notar que estruturas de nanozircônia tetragonais altamente translúcidas foram produzidas a partir de dois tipos de suspensões de nanozircônia abrangendo a vasta gama de cenários de processamento conforme mostrado na planilha na Figura 4. Suspensões de nanozircônia (0% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Pixelligent de base orgânica (Pixelgent Technologies, Baltimore, MD) com carga de sólidos de ~14% em volume e suspensão de 3Y-TZP (3% em mols de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) MEL (MEL Chemicals, Flemington, NJ) de base aquosa com carga de sólidos de

~5% em volume.

## EXEMPLOS

[0079] Os exemplos não-limitantes ilustrando algumas das modalidades e características da presente invenção são adicionalmente elucidados nas Figuras 6 a 13. Suspensões de nanozircônia disponíveis comercialmente foram recebidas a partir de vários fabricantes. As suspensões mais úteis de modo preferencial compreendem nanopartículas bem dispersas com tamanho das partículas primário médio de  $\leq 20$  nm e de modo preferencial  $\leq 15$  nm. Em alguns casos nanosuspensões compreendendo nanopartículas parcialmente aglomeradas e/ou associadas também podem ser usadas com tamanho de particulados médio até 40 a 80 nm. Os últimos vão necessitar de moagem por atrito para desaglomerar e comungar nanopartículas até a faixa de tamanho requerida. A concentração de zircônia de partida é geralmente baixa, por exemplo, 5% em volume, porém suspensões concentradas também estão disponíveis a partir de alguns fabricantes (vide a Figura 13B). Estas suspensões concentradas podem conter dispersantes proprietários. O meio líquido da suspensão de modo preferencial é água, e também pode ser solventes orgânicos, por exemplo, etanol, metanol, tolueno, dimetilformamida, e etc. ou misturas dos mesmos. A suspensão foi estabilizada por adição de dispersantes e ajuste do pH. Um dispersante usado para estabilizar nanosuspensões nos exemplos abaixo foi um dos seguintes: Poli(etilenoimina), ácido 2-[2-(2-Metoxietoxi)etóxi] acético, ou ácido 2-(2-Metoxietoxi)acético. A quantidade de dispersantes por peso de zircônia sólida foi de não mais de 10% (por exemplo, a partir de 0,5% em peso até 10% em peso). Os valores do pH da suspensão foram na faixa de 2 a 13. Centrifugação e/ou moagem por atrito podem ser aplicadas para remover e/ou romper a porção aglomerada/agregada de sólidos antes ou depois de estabilização das suspensões. Em alguns casos, aglutinantes podem ser

adicionados à suspensão de modo a reforçar a resistência da fundição. As suspensões foram em seguida concentradas por evaporação dos solventes em temperatura elevada com ou sem recurso de vácuo. Depois de concentração, a suspensão estará acima de 10% em volume, por exemplo, de modo preferencial no mínimo 14% em volume, de modo preferencial 16%, de modo o mais preferencial 18% em volume, e até 50% em volume dependendo dos requisitos dos métodos de formação. Depois de concentração, a viscosidade (medida a 25°C) das suspensões concentradas antes da fundição estará bem abaixo de 100 cP e na maioria dos casos abaixo de 30 cP, de modo o mais preferencial viscosidade estará em ou abaixo de 15 cP uma vez que este nível de viscosidade produziu melhores resultados de fundição. Moagem por atrito também pode ser usada durante ou depois do processo de concentração essencialmente para decompor aglomerados e agregados e algumas vezes para reduzir o tamanho das partículas.

[0080] As suspensões de zircônia concentradas com cargas de sólidos desejadas foram em seguida usadas para fundir estruturas verdes de zircônia. Os métodos de formação incluem: fundição de deslizamento, fundição de gel, deposição eletroforética, fundição por gotejamento, prensagem por filtro, moldagem por injeção, e fundição centrífuga bem como outros métodos de formação aplicáveis conhecidos. Depois da fundição, as estruturas verdes foram secadas em um ambiente de temperatura, pressão, e umidade controladas de modo a assegurar a formação de artigos livres de fissuras. As condições de secagem são geralmente ditadas pelas dimensões dos artigos: por exemplo, artigos mais espessos necessitam de tempo de secagem mais longo para prevenir craqueamento. Depois da secagem, as estruturas verdes eram no mínimo 35%, de modo preferencial 45%, de modo mais preferencial mais de 50% da densidade teórica. As estruturas verdes secas foram queimadas para remover as espécies orgânicas

incluindo dispersantes, aglutinantes, e quaisquer outros aditivos. A temperatura de neutralização de pico foi não maior do que 700°C, de modo preferencial a partir de 500°C até 600°C. Pré-sinterização opcional pode ser realizada em temperaturas até 850°C. Depois de neutralização, os artigos, chamados de estruturas "marroms", foram em seguida sinterizados em temperaturas menores do que 1200°C para atingir densidade total. Sinterização pode ser realizada em fornos odontológicos, em fornos de alta temperatura tradicionais, ou em fornos de microondas híbridos. A densidade dos artigos sinterizados foi medido pelo método de Archimedes usando água como o meio de imersão. A densidade relativa, calculada usando um valor de densidade teórica de 6,08 g/cm<sup>3</sup>, é geralmente ≥ 99,5% em artigos totalmente sinterizados na presente invenção.

[0081] As amostras totalmente sinterizadas foram em seguida tritadas até 1,0 mm para medição das propriedades óticas. A transmitância e a reflectância foram medidas por um Espectrofotômetro Konica Minolta CM-3610d, de acordo com a escala de cores CIELAB no modo de reflectância e transmitância em relação ao iluminante padrão D65. O diâmetro da abertura foi de 11 mm para medição da reflectância, e de 20 mm para medição da transmitância. As medições foram repetidas cinco vezes para cada amostra e os valores foram ponderados para obter a leitura final. A transmitância de estruturas verdes através de 1 mm de espessura foi de no mínimo 50% em 560 nm, e foi de no mínimo 45% para as estruturas marroms.

[0082] O parâmetro de opalescência foi calculado como:

[0083]  $OP = [(CIEa_T * -CIEa_R *)^2 + (CIEb_T * -CIEb_R *)^2]^{1/2}$ , considerando que  $(CIEa_T * -CIEa_R *)$  é a diferença entre os modos de transmissão e de reflectância na coordenada das cores vermelho-verde,  $a^*$  do espaço de cores CIE L\*a\*b\*;  $(CIEb_T * -CIEb_R *)$  é a diferença entre os modos de transmissão e de reflectância na coordenada das cores

amarela-azul, b\* do espaço de cores CIE L\*a\*b\*.

[0084] As medições da resistência flexural biaxial foram realizadas por uma máquina MTS Q Test sobre amostras de disco com uma espessura de  $1,2 \pm 0,2$  mm de acordo com o padrão ISO 6872-2008. Amostras sinterizadas também foram polidas, termicamente cauterizadas e estudadas por imagem sob microscópio eletrônico de varredura Zeiss Sigma Field Emission (SEM). O tamanho dos grãos médio foi calculado pelo método de interceptação de acordo com o padrão ASTM E112-12.

### **Exemplo 1**

[0085] 2 kg de 5% em volume suspensão aquosa de ítria (3 mol%) de nanoparticulado de zircônia estabilizado foi recebido da Mel Chemicals (Flemington, NJ). Esta suspensão foi desaglomerada por centrifugação a 7000 rpm por 40 minutos. Em seguida a suspensão foi estabilizada adicionando 2% de dispersantes por peso de zircônia sólida. O pH de semelhante suspensão estabilizada foi de 2,5. Esta suspensão foi concentrada a partir de 5% em volume até 18% em volume de carga de sólido com um evaporador a vácuo Ika RV10 a  $40^{\circ}\text{C}$  e 40 mbar por cerca de 4 horas. Foram preparados moldes de PTFE cilíndricos de a partir de 18 mm até 32 mm de diâmetro e 10 mm de altura, e a suspensão de zircônia foi vertida dentro dos moldes. 5 a 15 g de pasta semi-fluida foi aplicado a cada molde dependendo da espessura final desejada. Em seguida os moldes com suspensão foram postos dentro de uma câmara ambiental para cura e secagem. Durante as primeiras  $72 \sim 120$  horas, a umidade estava acima de 85% e a temperatura foi de cerca de  $25^{\circ}\text{C}$ . O tempo de secagem foi determinado pela espessura das amostras. As amostras mais espessas levaram um tempo mais longo para secar sem gerar fissuras. Em seguida a umidade ambiental diminuiu gradualmente até cerca de 20%, onde o teor de água final nas estruturas verdes atingiu menos de 4% em peso. As estruturas

verdes conforme formadas eram ~49% da densidade teórica. A transmitância foi de 58% para estrutura verde de 2 mm de espessura em 560 nm. As estruturas verdes secas foram queimadas por aquecimento em uma velocidade de 0,5°C/min até 550°C e mantendo por duas horas. As estruturas marrons, de 1,8 mm de espessura, tiveram transmitância de 49% em 560 nm. As estruturas marrons foram em seguida sinterizadas em um forno odontológico (Programat P500, Ivoclar Vivadent AG.) em uma taxa de rampa de 10°C/min até 1150°C, mantida por duas horas, e em seguida resfriadas naturalmente ao ar. Depois de sinterização, as amostras de disco tinham a partir de 12 até 23 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, com densidade relativa de 99,98%. Provavelmente devido a contaminação por Fe, Ni ou Cr do equipamento de aço inoxidável usado na fabricação das suspensões de nanozircônia de partida, todas as amostras totalmente sinterizadas no Exemplo 1 ao Exemplo 6 apareceram matizadas, isto é, notavelmente de cor amarela amarronzada com um matiz que se assemelha à cor natural dos dentes.

[0086] Em seguida as amostras foram trituradas até uma espessura de 1,0 mm para medições da transmitância e da reflectância. A transmitância de semelhantes amostras "matizadas" foi de 37,7%, e o fator de opalescência foi de 13,6. Uma imagem por SEM de uma seção cruzada polida e termicamente cauterizada é mostrada na Figura 7, e o tamanho médio dos grãos é de 136 nm. A resistência flexural biaxial é de  $2108 \pm 386$  MPa.

[0087] Nos experimentos paralelos que se seguem, todas as condições do processamento permaneceram idênticos, com a exceção de que as condições de neutralização de aglutinante e/ou sinterização foram modificadas.

[0088] Para o Exemplo 1B, foi realizada sinterização a 1125°C por duas horas.

[0089] No exemplo 1C a 1F, um método de sinterização de duas etapas foi adaptado, aquecendo as amostras até uma temperatura maior (por exemplo, 1125°C, 1150°C) por tempo muito curto (por exemplo, 6 segundos), e em seguida rapidamente caindo até temperatura menor (por exemplo, 1075°C, 1050°C) e mantendo por um período de tempo prolongado.

[0090] No Exemplo 1C, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1125°C em velocidade de 10°C/min e mantida a 1125°C por 6 segundos; em seguida foi arrefecida até 1075°C rapidamente e mantida a 1075°C por 20 horas. Uma imagem por SEM de uma seção transversal polida e termicamente cauterizada é mostrada na Figura 8, e o tamanho médio dos grãos é de 112 nm. A resistência flexural biaxial é de  $1983 \pm 356$  MPa.

[0091] No exemplo 1D, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1150°C em velocidade de 10°C/min e mantida a 1150°C por 6 segundos; em seguida foi arrefecida até 1075°C rapidamente e mantida a 1075°C por 20 horas. A resistência flexural biaxial é de  $2087 \pm 454$  MPa.

[0092] No exemplo 1E, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1125°C em velocidade de 10°C/min e mantida a 1125°C por 6 segundos; em seguida foi arrefecida até 1075°C rapidamente e mantida a 1075°C por 15 horas.

[0093] No exemplo 1F, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1125°C em velocidade de 10°C/min e mantida a 1125°C por 10 segundos; em seguida foi arrefecida até 1075°C rapidamente e mantida a 1075°C por 20 horas.

[0094] Em outro experimento paralelo, foram alteradas as condições de neutralização de aglutinante. O Exemplo 1G foi processado em todas as condições idênticas ao Exemplo 1C, com a exceção de que a temperatura de neutralização de pico foi aumentada de 550°C

para 700°C.

[0095] Resultados sobre medições de densidade, resistência flexural biaxial, tamanho dos grãos, transmitância da luz, e opalescência são resumidos na Tabela 1 abaixo.

**TABELA 1**

Ex.	Disper-sante	Carga de Sólidos (% em volume)	Sinte-risação	Densidade Relativa %	Resistência flexural biaxial (MPa)	Tamanho médio dos grãos (nm)	Transmis-são de Luz @560 nm	Cor	Fator de Opales-cência
1A	2%	18	1150/2h	99,98	2108 ± 386	136	38	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	14
1B	2%	18	1125/2h	99,96	-	114	38	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	14
1C	2%	18	1125/6s-1075/20h	99,95	1983 ± 356	112	40	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	15
1D	2%	18	1150/6s-1075/20h	99,90	2087 ± 454	-	39	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
1E	2%	18	1125/6s-1075/15h	99,91	-	-	39	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	14
1F	2%	18	1125/10s-1075/20h	99,92	-	-	38	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	15
1G	2%	18	1125/6s-1075/20h	99,92	-	-	39	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	13
2A	2%	18	1100/4h	99,94	-	108	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
2B	2%	18	1125/2h	99,94	-	-	38	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
2C	2%	18	1100/3h	99,96	-	-	39	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	14
2D	(2+3)%	18	1125/2h	99,90	-	-	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
2E	4%	18	1125/2h	99,92	-	119	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
3A	2%	14	1150/2h	99,92	-	131	37	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
3B	2%	14	1125/6s-1075/20h	99,91	-	107	39	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
4A	2%	18	1125C/2h	99,86	-	-	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
4B	2%	18	1125/6s-1075/20h	99,92	-	91	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
5	2%	18	1150/2h	99,50	-	-	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-
6	2%	18	1150/2h	99,90	-	-	-	amarelo amarronzado, matiz semelhante ao dente	-

### Exemplo 2

[0096] As etapas de preparação e concentração da suspensão fo-

ram idênticas ao Exemplo 1A. Depois da concentração e antes da fundição, uma etapa de adição, moagem por atrito, foi realizada usando um moinho de atrito Netzsch MiniCer. A suspensão concentrada foi moída com 200, 100, ou 50 µm de contas de zircônia estabilizada com ítria em velocidade de rotação de 3000 rpm. Depois de moagem por atrito, a suspensão foi fundida dentro de moldes de PTFE, secada, e queimada nos mesmos procedimentos que no Exemplo 1A.

[0097] Para o Exemplo 2A, o tempo de moagem por atrito time foi de uma hora, e as estruturas marroms foram sinterizadas a 1100°C por 4 horas.

[0098] Para o Exemplo 2B, o tempo de moagem por atrito time foi de 1,5 horas, e as estruturas marroms foram sinterizadas a 1125°C por duas horas.

[0099] Para o Exemplo 2C, o tempo de moagem por atrito time foi de 1,5 horas, e as estruturas marroms foram sinterizadas a 1100°C por 3 horas.

[0100] Para o Exemplo 2D, depois de moagem por atrito original por 1,5 horas a 3000 rpm no moinho de atrito, um adicional de 3% em peso (de acordo com o peso de zircônia) de aditivos foi adicionado à suspensão. A moagem por atrito continuou outra uma hora. A suspensão foi fundida dentro de moldes, secada, e queimada nos mesmos procedimentos que no Exemplo 1A. Em seguida a amostra foi sinterizada a 1125°C por duas horas.

[0101] Para o Exemplo 2E, as etapas de suspensão e preparação foram idênticas ao Exemplo 1A com a exceção de que foi usado 4% em peso de dispersante. Depois da concentração, foi realizada moagem por atrito por 3 horas. As amostras foram sinterizadas a 1125°C por duas horas.

[0102] A densidade, as propriedades óticas, e o tamanho dos grãos foram medidos e reportados na Tabela 1. Imagem por SEM do Exemplo

2A é mostrada na Figura 9, onde foi observado um poro de ~35 nm de diâmetro. Todas as amostras são visualmente opalescentes.

### **Exemplo 3**

[00103] Na etapa de estabilização, um dispersante diferente de 2% em peso foi usado em comparação com o Exemplo 1A, e a suspensão foi concentrada até 14% em volume. Depois da concentração, a suspensão foi fundida dentro dos moldes. Secagem e queima foram realizadas em procedimentos idênticos ao Exemplo 1A.

[00104] Para o Exemplo 3A, a amostra foi aquecida até 1150°C a 10°C/min e mantida por duas horas.

[00105] Para o Exemplo 3B, a amostra foi aquecida até 1125°C com velocidade de 10°C/min e mantida a 1125°C por 10 segundos; em seguida foi arrefecida até 1075°C rapidamente e mantida a 1075°C por 20 horas.

[00106] A densidade, as propriedades óticas, e o tamanho dos grãos foram medidos e reportados na Tabela 1. Todas as amostras foram visualmente opalescentes.

### **Exemplo 4**

[00107] As condições de estabilização, concentração, e processamento da suspensão são idênticas ao Exemplo 1A com a exceção de que as estruturas marrons foram sinterizadas em um forno de alta temperatura assistido por microondas, MRF 16/22, Carbolite, Hope Valley, Reino Unido.

[00108] No Exemplo 4A, a amostra foi aquecida a 10°C/min até 1125°C no modo controlado por sensor de IR, com microondas ligado depois de 700°C em modo automático. Em seguida a amostra permaneceu a 1125°C sob microondas a 500 W por duas horas. A amostra foi resfriada naturalmente.

[00109] No Exemplo 4B, a amostra foi aquecida a 10°C/min até 1125°C no modo controlado por sensor de IR por 6 segundos, e em

seguida foi mantida a 1075°C por 20 h. Durante o aquecimento, o microondas iniciou a 700°C em modo automático, e durante a permanência o microondas foi ajustado manualmente a 200 W.

[00110] A densidade e o tamanho dos grãos foram medidos e reportados na Tabela 1. A Figura 10 mostra a microestrutura do Exemplo 4B com tamanho médio dos grãos de 91 nm e densidade de 99,92 %. Todas as amostras sinterizadas referidas são visualmente opalescentes.

### **Exemplo 5**

[00111] 500 g de suspensão aquosa a 5% em volume de 3 mol % de nanoparticulado de zircônia estabilizada com ítria foi recebido a Mel Chemicals (Flemington, NJ). Esta suspensão foi estabilizada por adição de 3% em peso de dispersantes por peso de zircônia sólida. A suspensão estabilizada foi concentrada a partir de 5% em volume até 18% em volume em um bêquer de vidro por aquecimento enquanto agitando a 50°C por 14 horas em um banho de água com uma placa a quente. Fundição por deslizamento foi realizada usando moldes de gesso, preparados por cilindros de fundição de 32 mm de diâmetro, e 30 mm de altura com gesso do tipo USG No. 1 Pottery Plaster. Os cilindros foram envolvidos com papel plástico para encerrar as pastas semi-fluidas antes da consolidação. 5 a 15 g de pasta semi-fluida concentrada foi vertido dentro de cada molde dependendo da espessura final desejada. Depois da pasta semi-fluida ter sido consolidada, o papel plástico foi removido, e as partes consolidadas foram removidas do gesso e postas dentro de uma caixa de secagem para curar e secagem sob umidade controlada (idêntico ao Exemplo 1A). Depois de secagem, as estruturas verdes foram queimadas em uma taxa de 0,5°C/min até 700°C e mantidas por duas horas. As estruturas marrons foram sinterizadas em um forno odontológico (Programat P500, Ivoclar Vivadent AG.) por aquecimento em uma taxa de 10°C/min até 1150°C e mantidas por duas horas.

[00112] A densidade relativa dos artigos formados deste modo foi medida para ser de 99,50%. Todos os artigos formados referidos foram visualmente opalescentes.

### **Exemplo 6**

[00113] A suspensão foi estabilizada, concentrada e desaglomerada nas etapas idênticas conforme ilustrado no Exemplo 1A. 40 ml de suspensão foi em seguida transferido para um vaso de centrífuga de PTFE e centrifugadas a 11000 rpm por 40 min por centrífuga Legend XT Centrifuge, ThermoScientific. Depois disso, o sobrenadante foi cuidadosamente removido por pipetagem. A parte densa do fundo permaneceu no vaso de PTFE e foi submetida a secagem por 15 dias. Depois da parte ter secado completamente, foi removida do molde e queimada a 700°C por duas horas. A estrutura marrom formada deste modo foi triturada dentro de um folheado (*veneer*) moldado realisticamente com um fator de ampliação de 1,25 e sinterizada. Foi realizada sinterização em forno odontológico Programat P500 a 1150°C por duas horas, e a densidade foi medida para ser de 99,90%. O folheado formado deste modo foi polido até um acabamento brilhante com espessura entre 0,3 a 1,5 mm. Aparece opalescente conforme mostrado na Figura 6.

### **Exemplo 7**

[00114] Uma suspensão de nanozircônia à base de solvente orgânico (0% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi recebida da Pixelligent Technologies (Baltimore, MD). A concentração de suspensão conforme recebida foi de 14,0% em volume com um tamanho médio das partículas de 5 a 8 nm em uma solução de tolueno. Esta suspensão foi concentrada evaporando lentamente o solvente sob condições ambiente em um tubo de PTFE. Depois da parte ter secado completamente, foi em seguida removida do tubo e submetida a neutralização a 550°C por duas horas. Tanto as estruturas verdes quanto marrons foram transparentes. Foi realizada

sinterização em temperaturas a partir de 900°C até 1100°C por uma hora. O tamanho da fase e dos grãos foi medido e calculado por difração de raios X de incidência rasante e SEM, e os resultados estão listados na Tabela 2. Alguma opalescência somente pode ser observada nas amostras sinterizadas a 1000°C e 1050°C. Não há nenhum "matiz" observado para qualquer uma das estruturas sinterizadas; elas apareceram basicamente incolores. A maior densidade para as estruturas sinterizadas foi de 98,3%, e todas as amostras apresentaram severo craqueamento depois de tratamento com calor. Os resultados sobre o aspecto visual, a densidade, o tamanho dos grãos e a composição das fases estão listados na Tabela 2 abaixo.

**TABELA 2**

Temp de Sinterização °C	900	950	1000	1050	1100
Aspecto (vide a Figura 12)	"Janela" Transpar-ente	"Janela" Transpar-ente	Translúcido com alguma opalescência	Translúcido com alguma opalescência	Opaco
Densidade (%)	n/a	98,3 ± 0,2	97,8 ± 0,2	95,5 ± 0,1	NA
Tamanho dos grãos estimado a partir de SEM (nm)	na	na	35	40	90
Tamanho dos grãos a partir de XRD (nm)	7	13	18	22	18
Fases	Fase tetragonal				Fase monoclí-nica >90

[00115] Embora modalidades preferenciais tenham sido representadas e descritas em detalhes aqui, neste pedido de patente, será evidente para as pessoas versadas na arte relevante que várias modificações, adições, substituições, e semelhantes podem ser feitas sem se afastar do espírito da invenção e estas são portanto consideradas como estando dentro do âmbito da invenção conforme definido nas reivindicações que se seguem.

## REIVINDICAÇÕES

1. Cerâmica odontológica de zircônia, caracterizada pelo fato de que compreende:

predominantemente zircônia tetragonal com menos de 15% de fases monoclinica e cúbica combinadas;

no mínimo 95% de todos os grãos por volume dentro da faixa de 10 nm a 300 nm;

uma densidade de no mínimo 99,5% da densidade teórica;

e

apresentando opalescência.

2. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um tamanho médio dos grãos de 40 nm a 150 nm.

3. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que no mínimo 95% de todos os grãos estão dentro da faixa de 20 nm a 250 nm.

4. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que todos os grãos estão dentro da faixa de 10 nm a 300 nm.

5. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a opalescência é de no mínimo 9 e em que a opalescência é medida sobre uma amostra de 1 mm de espessura usando a fórmula

$$OP = [(CIEa_T * -CIEa_R *)^2 + (CIEb_T * -CIEb_R *)^2]^{1/2},$$

em que  $(CIEa_T * -CIEa_R *)$  é a diferença entre os modos de transmissão e de reflectância na coordenada das cores vermelho-verde  $a^*$  do espaço de cores CIE L\*a\*b\*; e

em que  $(CIEb_T * -CIEb_R *)$  é a diferença entre os modos de transmissão e de reflectância na coordenada das cores amarela-azul  $b^*$  do espaço de cores CIE L\*a\*b\*.

6. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende uma transmitância da luz visível para uma espessura de um milímetro de mais de 45% em um comprimento de onda na faixa de 560 nm a 700 nm.

7. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que é uma cerâmica de zircônia sombreadas e compreende uma transmitância da luz visível para uma espessura de um milímetro de mais de 35% em um comprimento de onda na faixa de 560 nm a 700 nm.

8. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende uma resistência flexural de no mínimo 800 MPa.

9. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende YTZP (polícrystal de zircônia tetragonal estabilizada com ítria) com 0 a 3 mol % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

10. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende menos de 0,5% porosidade, em que uma maior parte dos poros tem no mínimo 25 nm de diâmetro.

11. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a zircônia compreende um aditivo estabilizante selecionado entre Y, Ce, Mg, ou misturas dos mesmos.

12. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que compreende:

no mínimo 95% de todos os grãos por volume dentro da faixa de 10 nm a 300 nm com um tamanho médio dos grãos de 40 nm a 150 nm;

uma transmitância da luz visível para uma espessura de um milímetro de mais de 45% em um comprimento de onda na faixa de 560 nm a 700 nm;

uma resistência flexural de igual a ou maior do que 800 MPa medida de acordo com o padrão internacional ISO 6872:2008 para cerâmicas odontológicas;

uma densidade maior do que ou igual a 99,5% da densidade teórica; e

uma maior parte dos poros maior do que 25 nm.

13. Cerâmica odontológica de zircônia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que é fabricada por modelagem de um material de zircônia verde, marrom ou pré-sinterizado e sinterização deste até densidade total por sinterização livre de pressão sem aplicação de pressão externa em temperaturas abaixo de 1200°C.

14. Artigo odontológico, caracterizado pelo fato de que compreende a cerâmica odontológica de zircônia como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 13.

15. Método para fabricação de um artigo odontológico de zircônia opalescente, caracterizado pelo fato de que compreende:

proporcionar uma suspensão bem dispersa de nanopartículas de zircônia tendo um tamanho médio das partículas de menos de 20 nm;

modelar a suspensão em um formato do artigo odontológico ou um espaço vazio para produzir uma estrutura verde de zircônia a úmido;

secar a estrutura verde a úmido em uma atmosfera de umidade controlada para produzir uma estrutura verde de zircônia;

aquecer a estrutura verde de zircônia para proporcionar uma estrutura marrom de zircônia, em que a estrutura verde de zircô-

nia é moldada antes do aquecimento, ou a estrutura marrom de zircônia é moldada depois do aquecimento;

sinterizar a estrutura marrom de zircônia em uma temperatura abaixo de ou igual a 1200°C para proporcionar uma estrutura sinterizada de zircônia opalescente;

em que um tamanho dos grãos resultantes do artigo odontológico sinterizado é entre 10 e 300 nm e um tamanho médio dos grãos é entre 40 nm e 150 nm e/ou em que a maior parte dos poros são maiores do que 25 nm em uma densidade de no mínimo 99,5% da densidade teórica, e em que o artigo odontológico sinterizado compreende predominantemente zircônia tetragonal com menos de 15% de fases monoclinica e cúbica combinadas.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a etapa de aquecimento compreende aquecimento da estrutura verde de zircônia em uma temperatura na faixa de a partir de 500 até 700°C para remover quaisquer resíduos orgânicos para formar uma estrutura marrom de zircônia.

17. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende pré-sinterização da estrutura marrom em uma temperatura até 850°C antes da sinterização, em que a etapa de pré-sinterização e a etapa de aquecimento podem ser combinadas em uma etapa.

18. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a etapa de formação da suspensão em um formato compreende um formato uniforme, isotropicamente ampliado.

19. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a estrutura verde seca ou estrutura marrom é moldada por CAD/CAM, LPIM ou prensagem térmica odontológica.

20. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a suspensão bem dispersa de nanopartículas de

zircônia compreende uma percentagem em volume de sólidos de partículas na faixa de 10 a 50% em vol.

21. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a suspensão bem dispersa adicionalmente compreende um dispersante em uma quantidade de não mais de 10% em peso de sólidos totais na suspensão.

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o dispersante compreende poli(etilenoimina), ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] acético, ou ácido 2-(2-metoxietoxi) acético.

23. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a suspensão bem dispersa é adicionalmente desaglomerada por moagem por atrito.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a suspensão é adicionalmente refinada por centrifugação ao invés de, antes de, ou depois de moagem por atrito.

FIG. 1

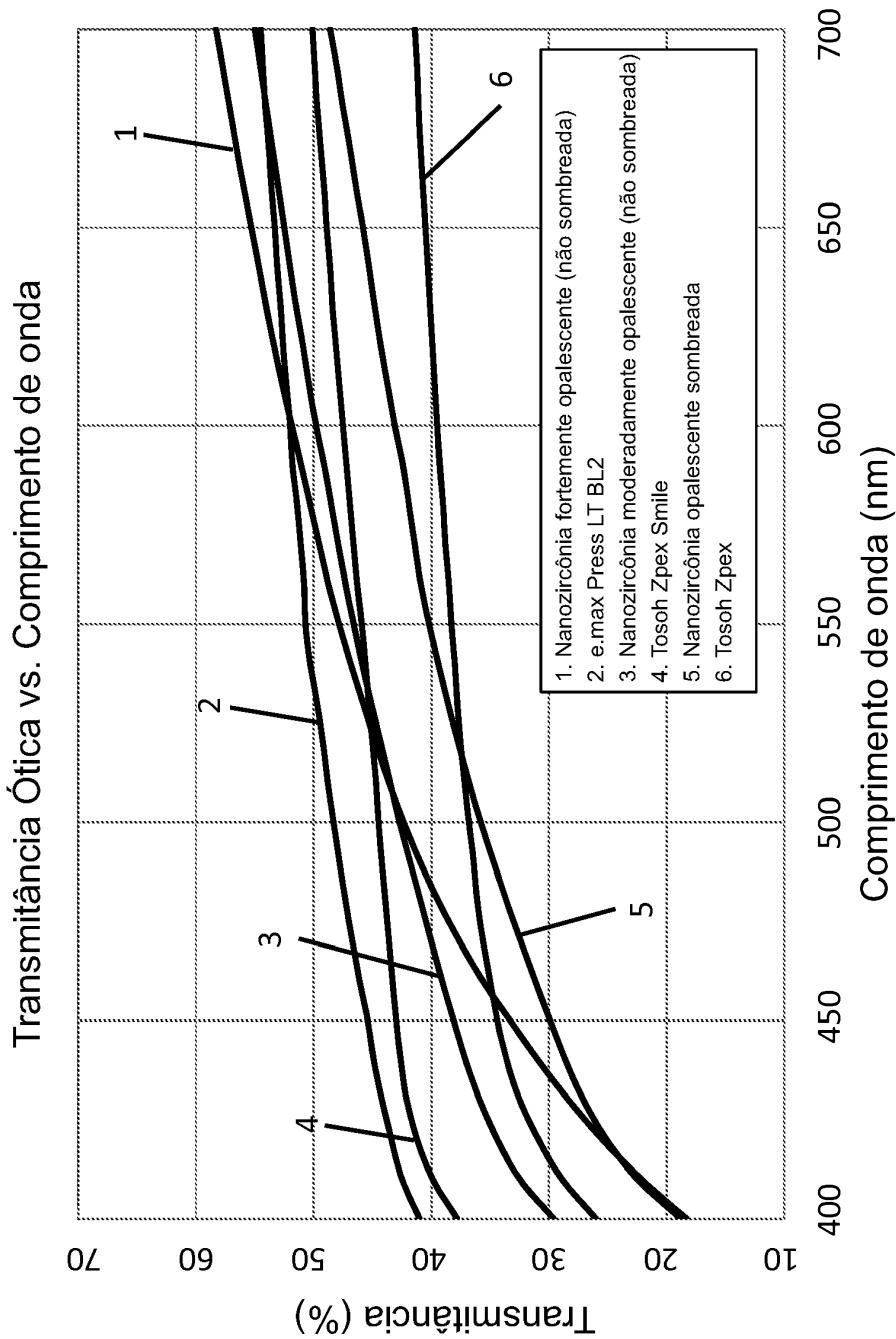


FIG. 2

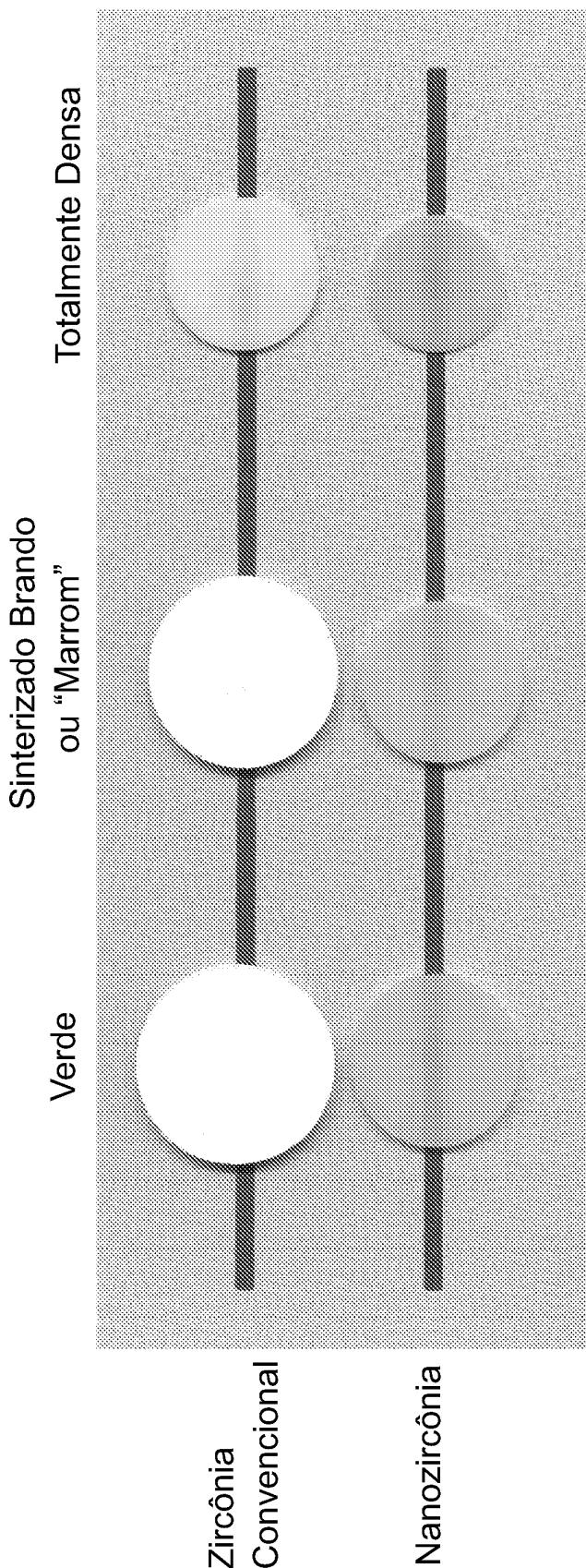


FIG. 3A

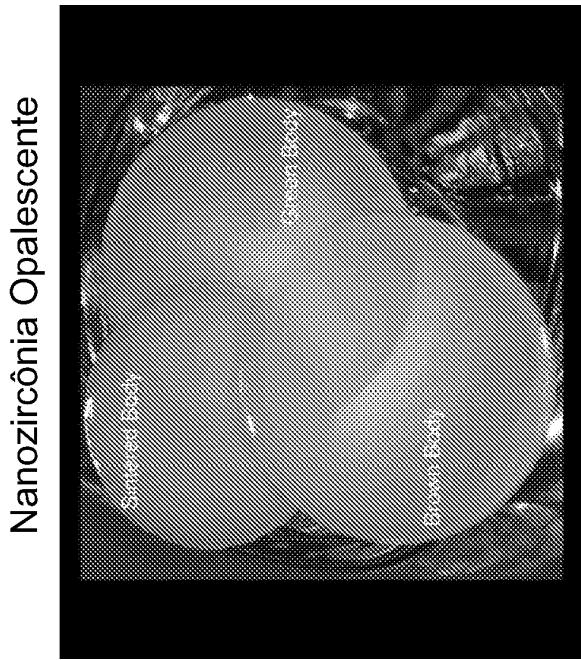


FIG. 3B

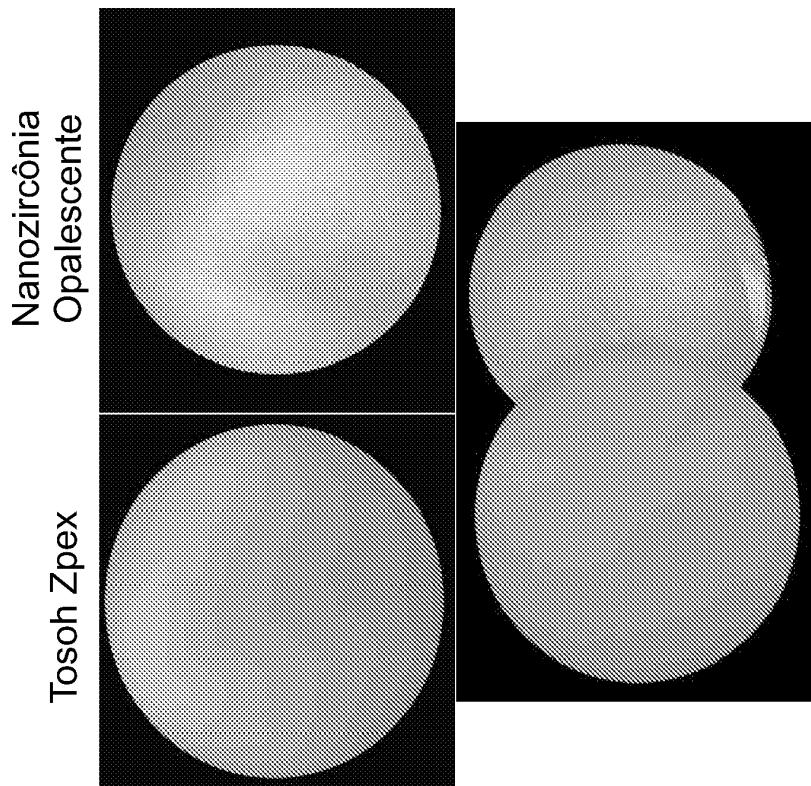


FIG. 4

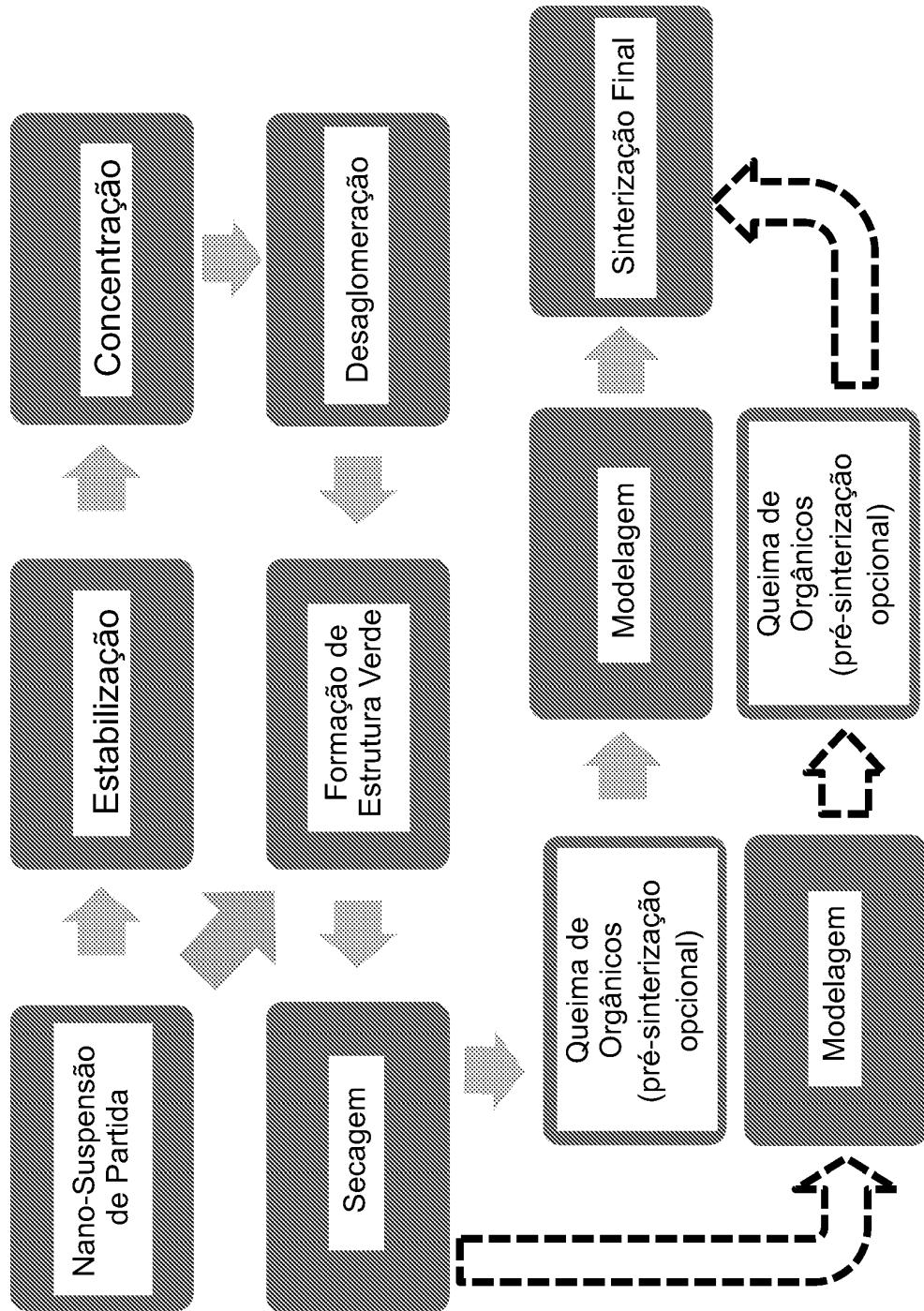


FIG. 5

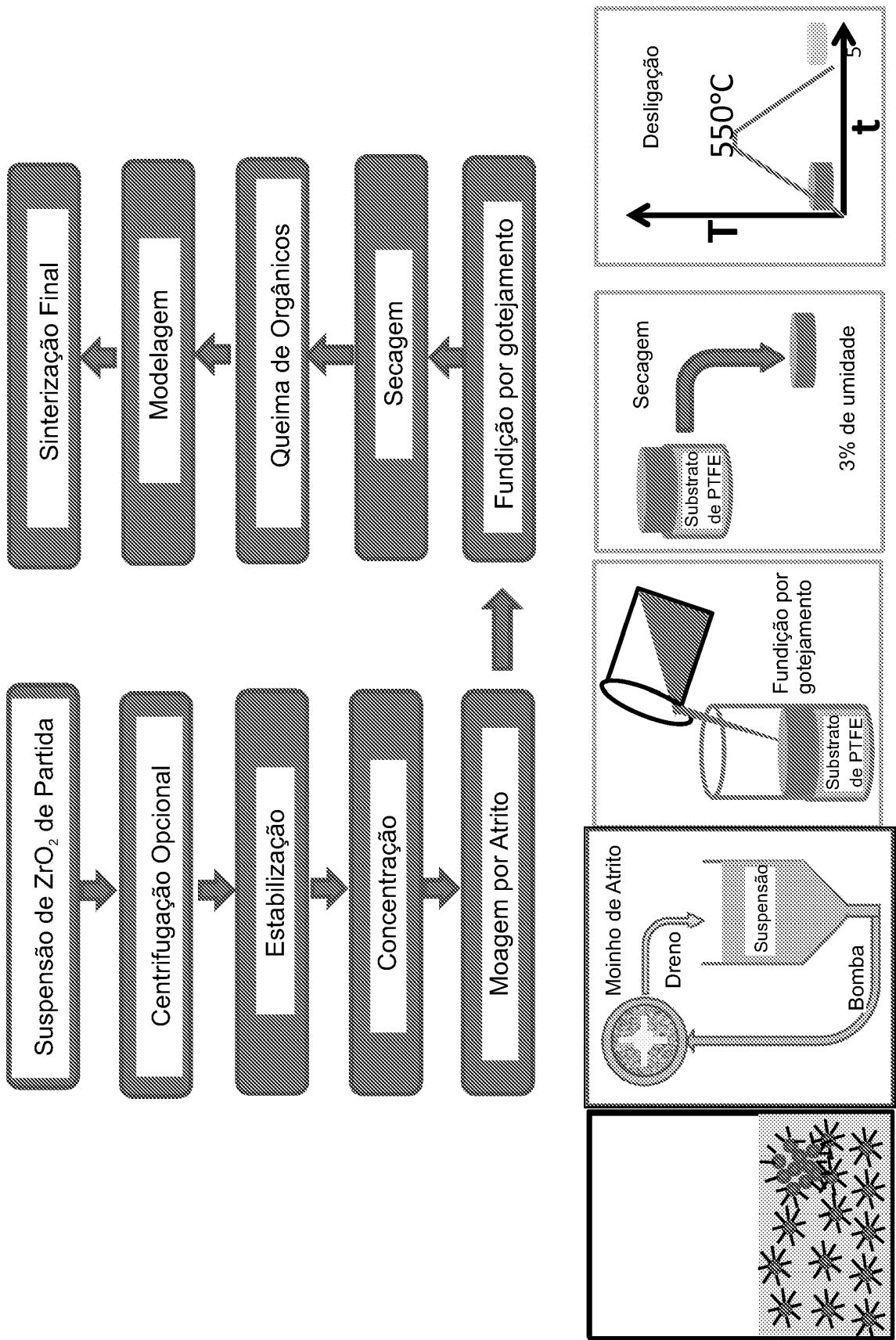


FIG. 6

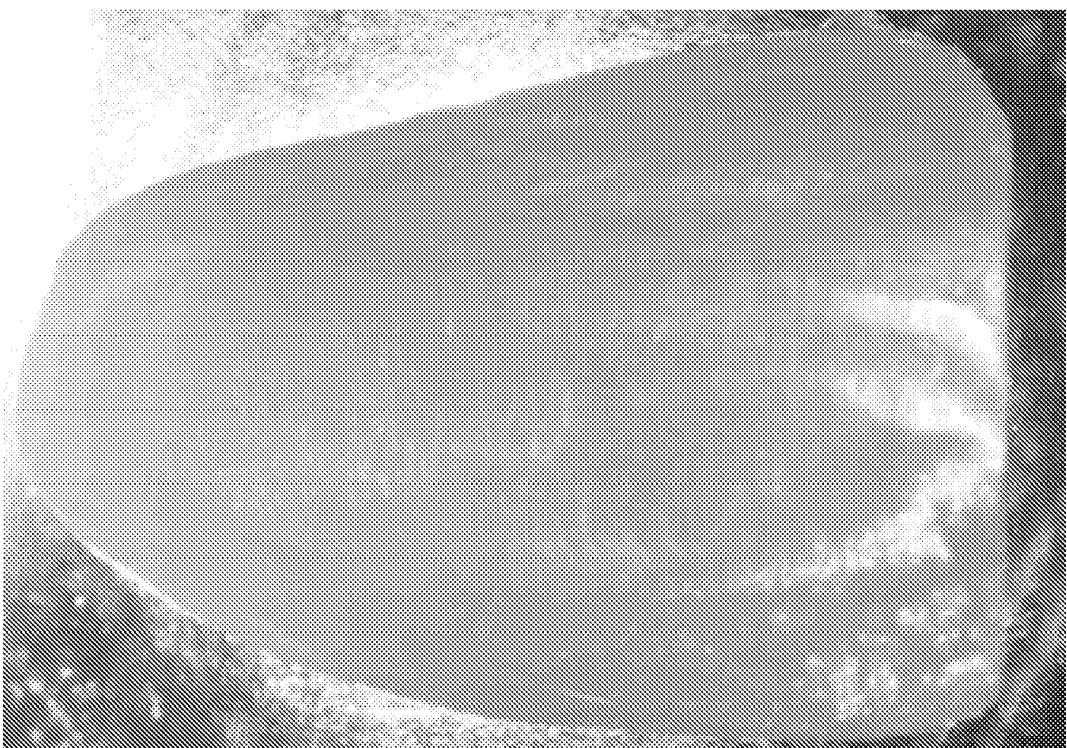
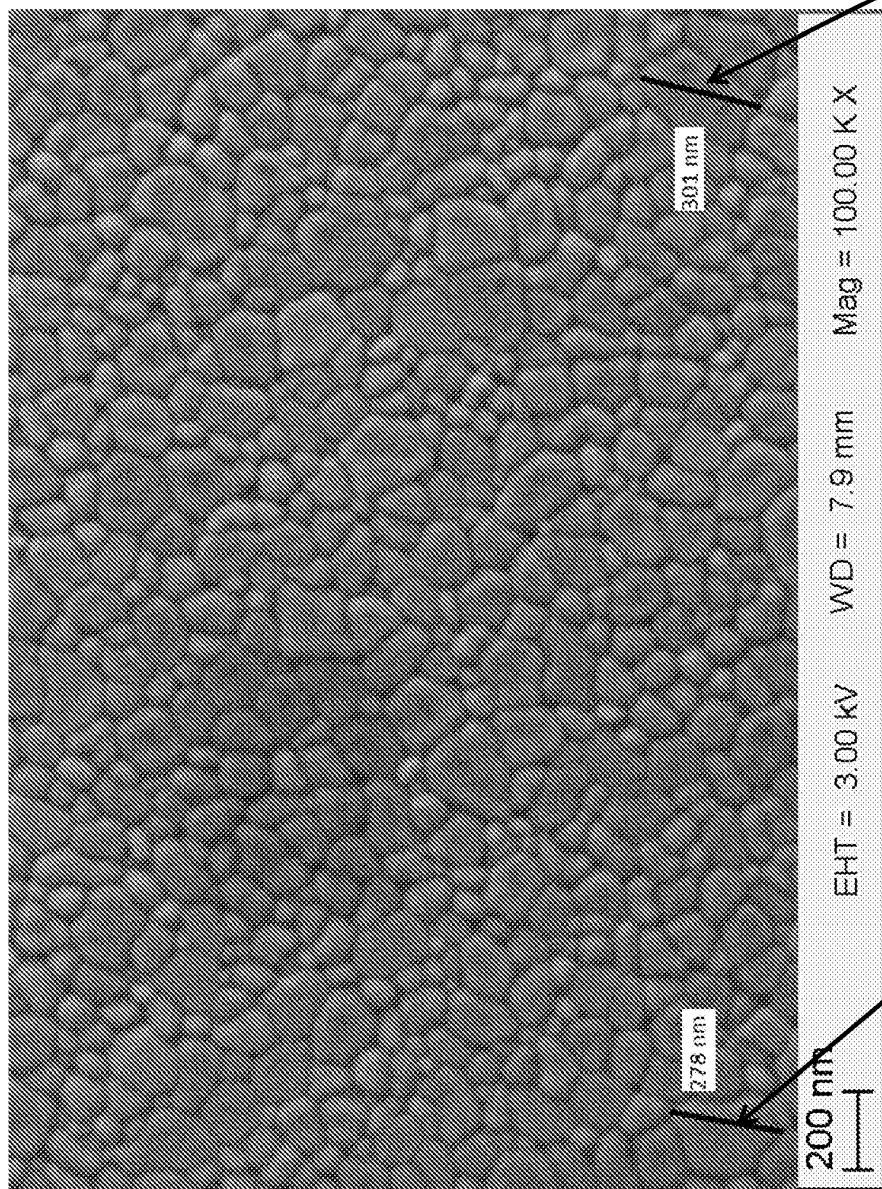


FIG. 7



Um dos maiores grãos

O maior grão encontrado

FIG. 8

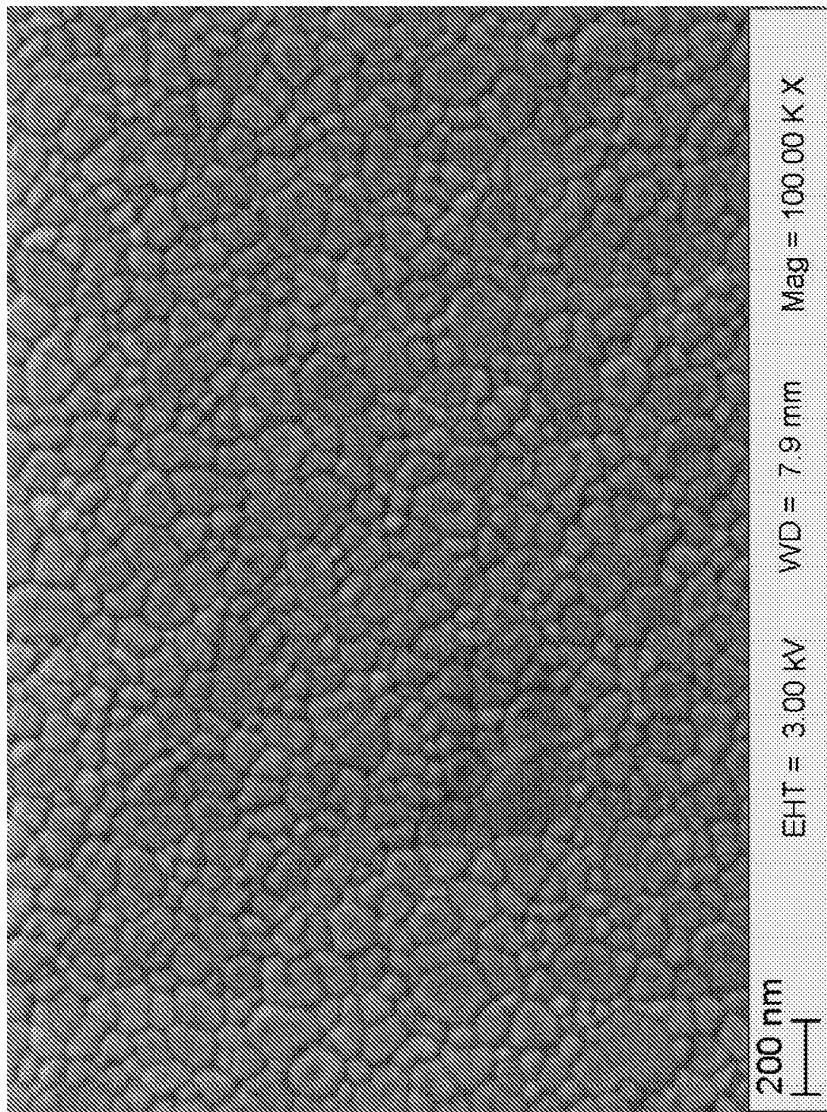


FIG. 9

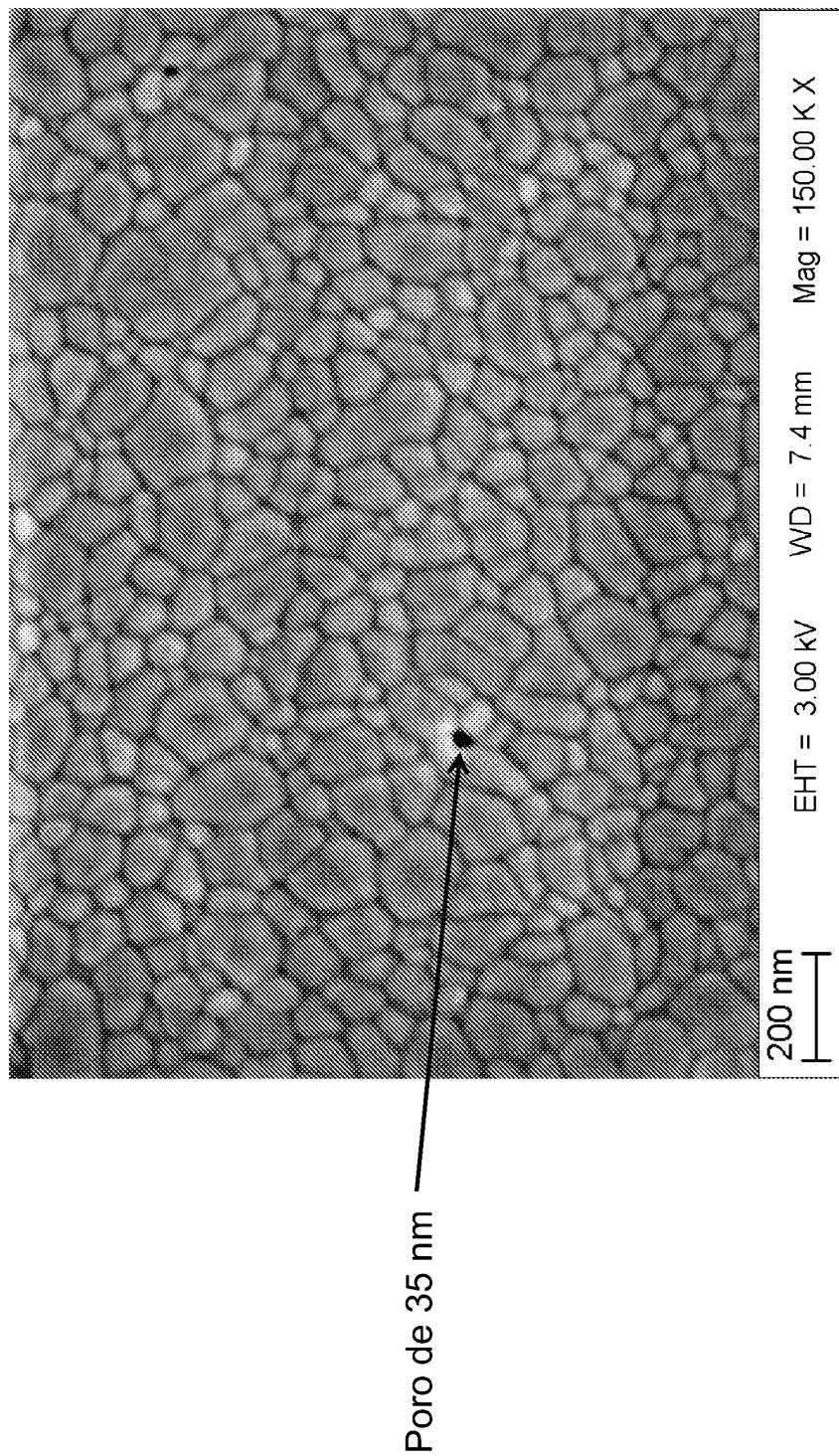


FIG. 10

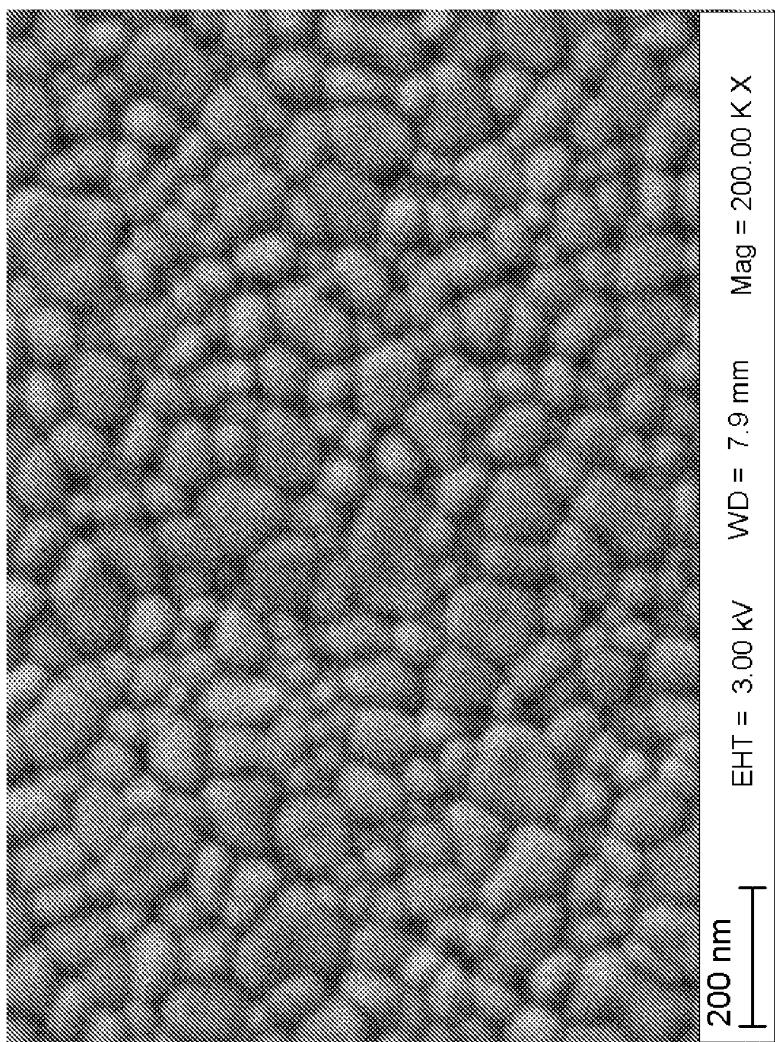
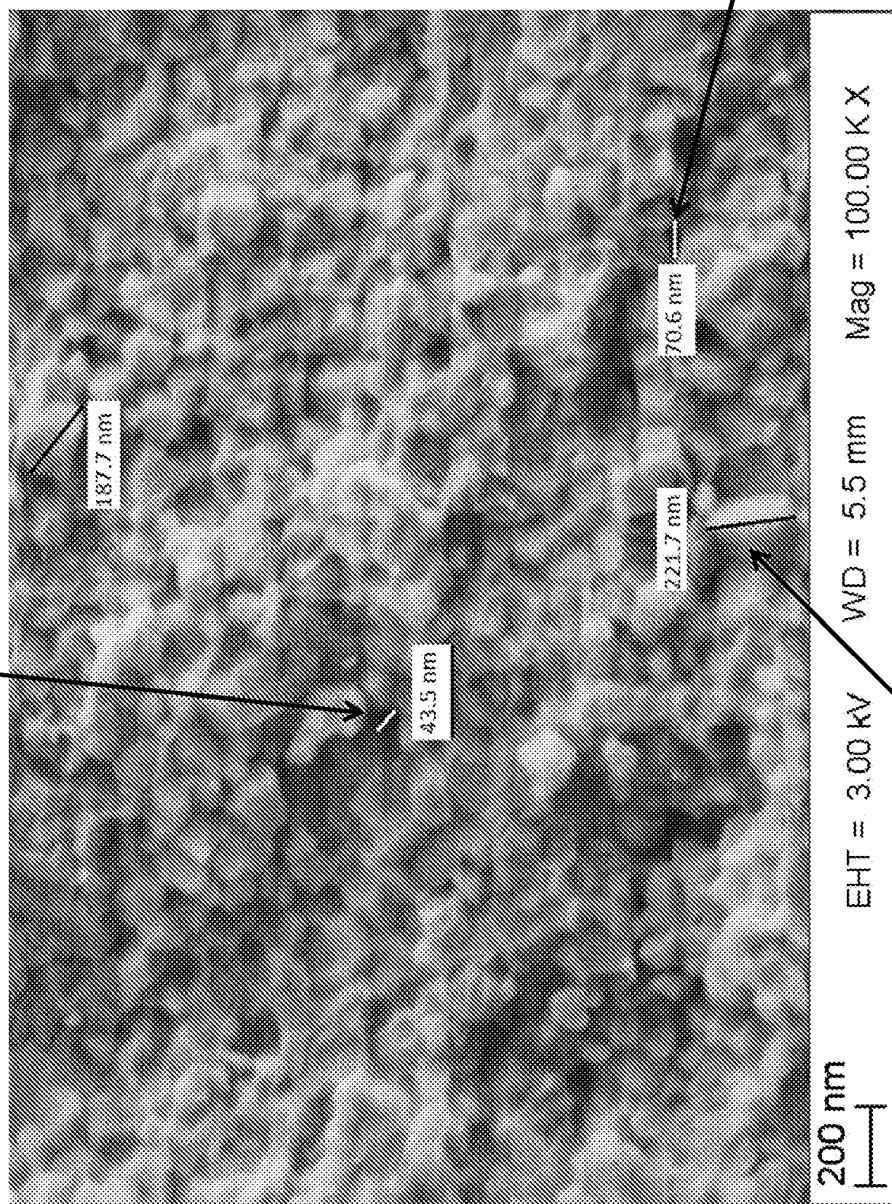


FIG. 11A

Poro de 44 nm



Um dos maiores grãos

FIG. 11B

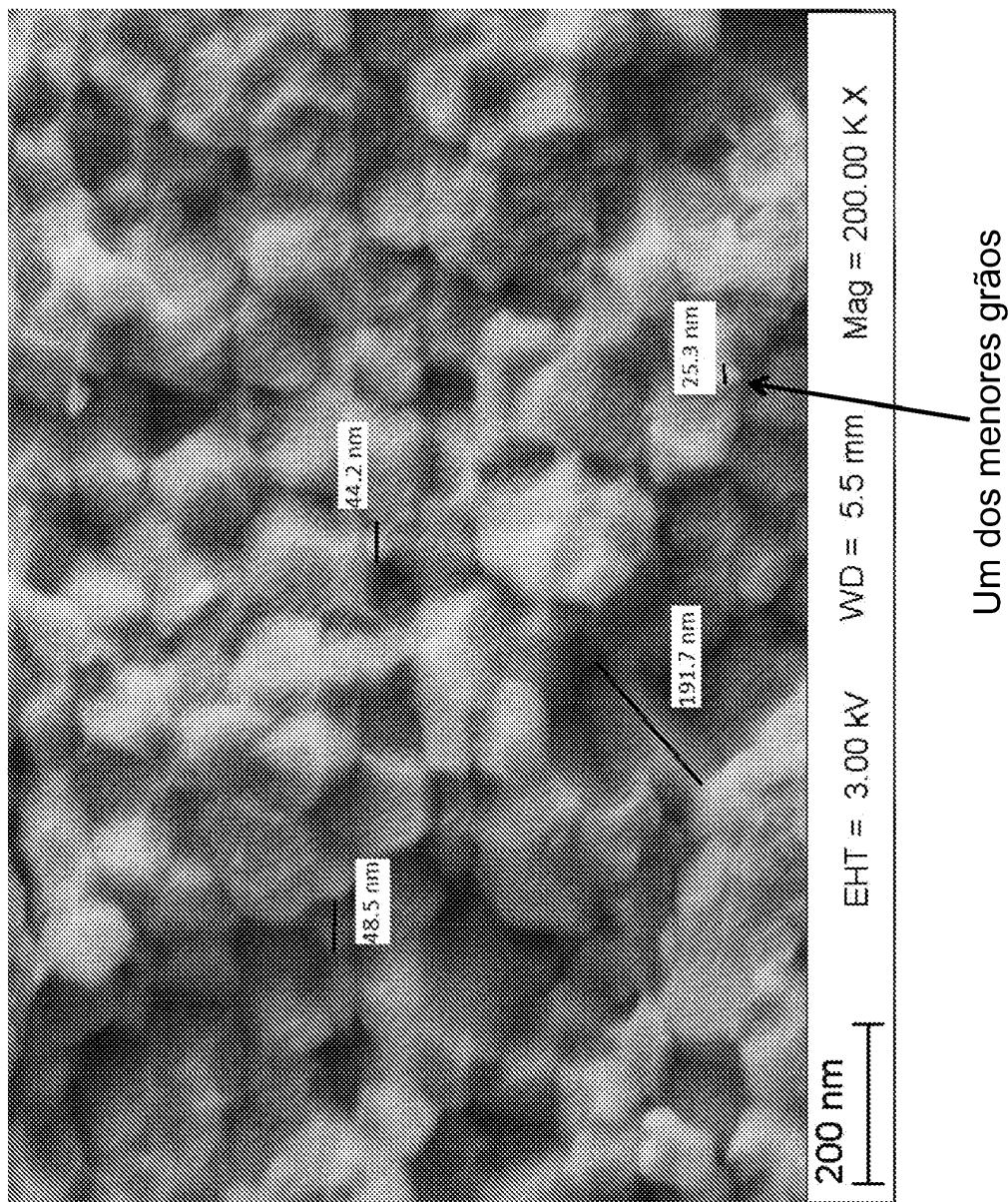


FIG. 11C

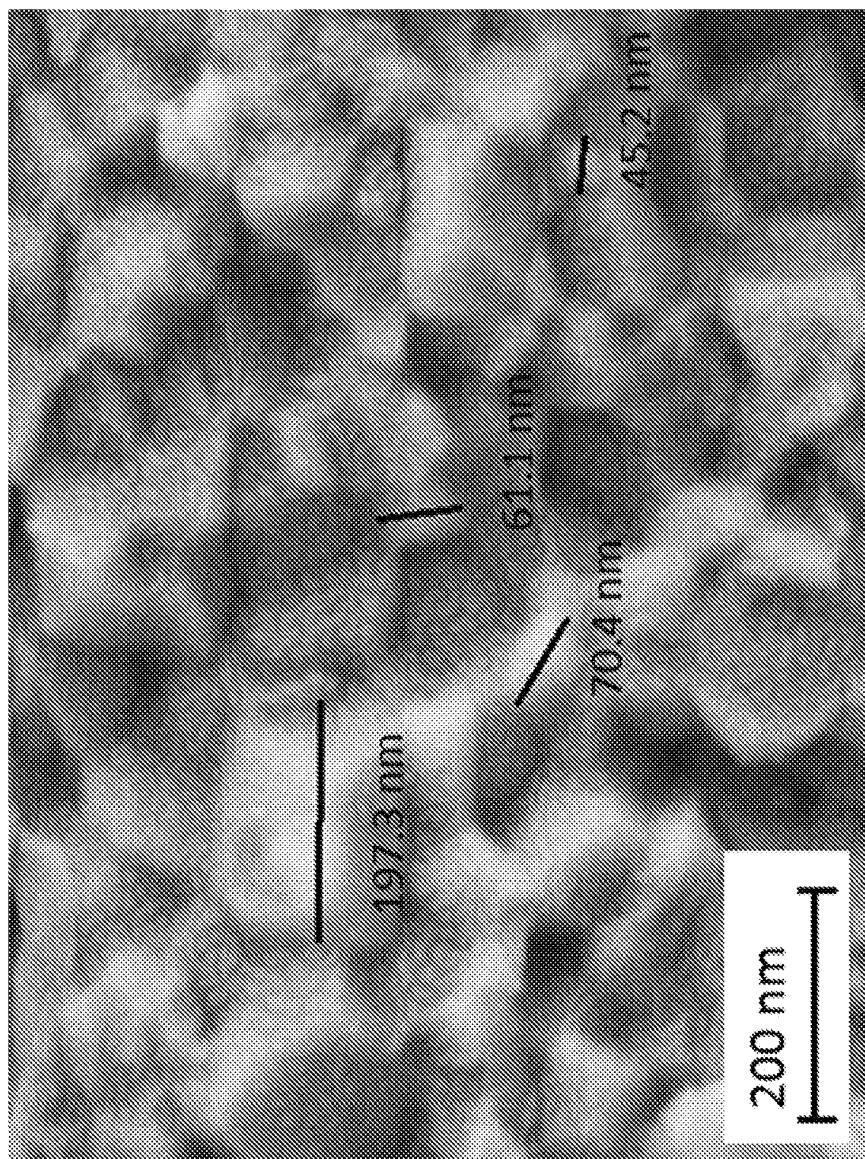
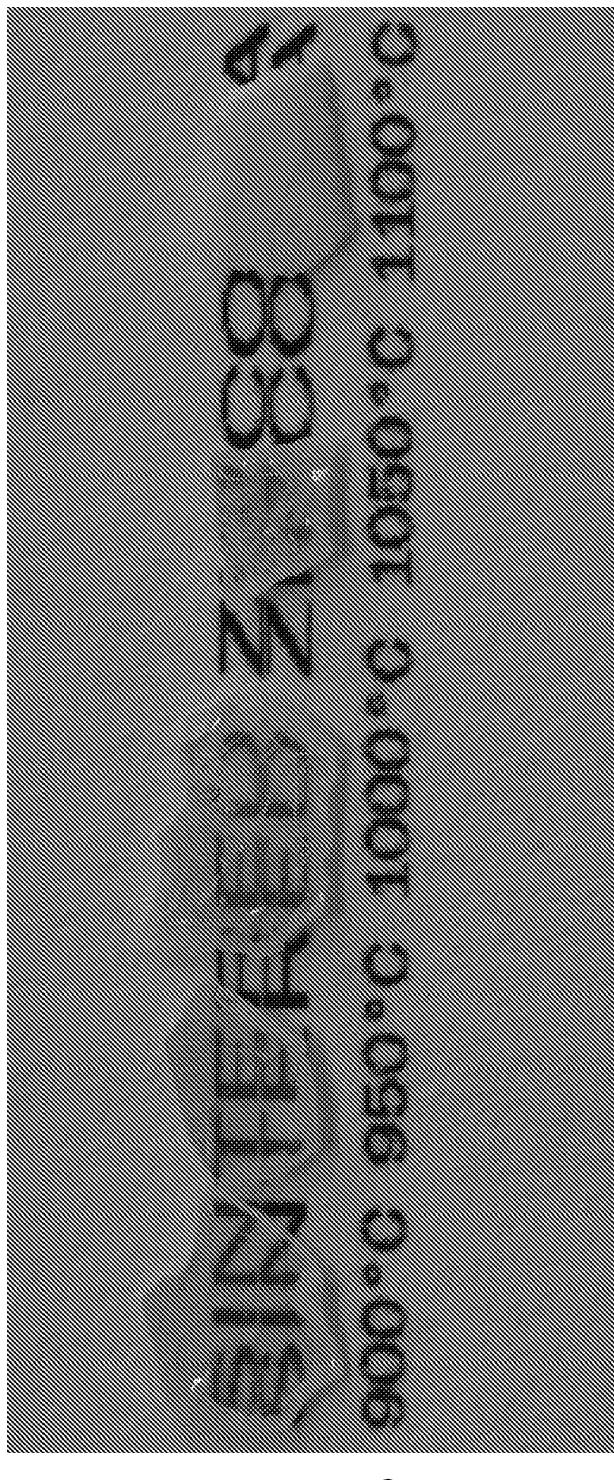


FIG. 12



Temperatura  
de Sinterização

FIG. 13A

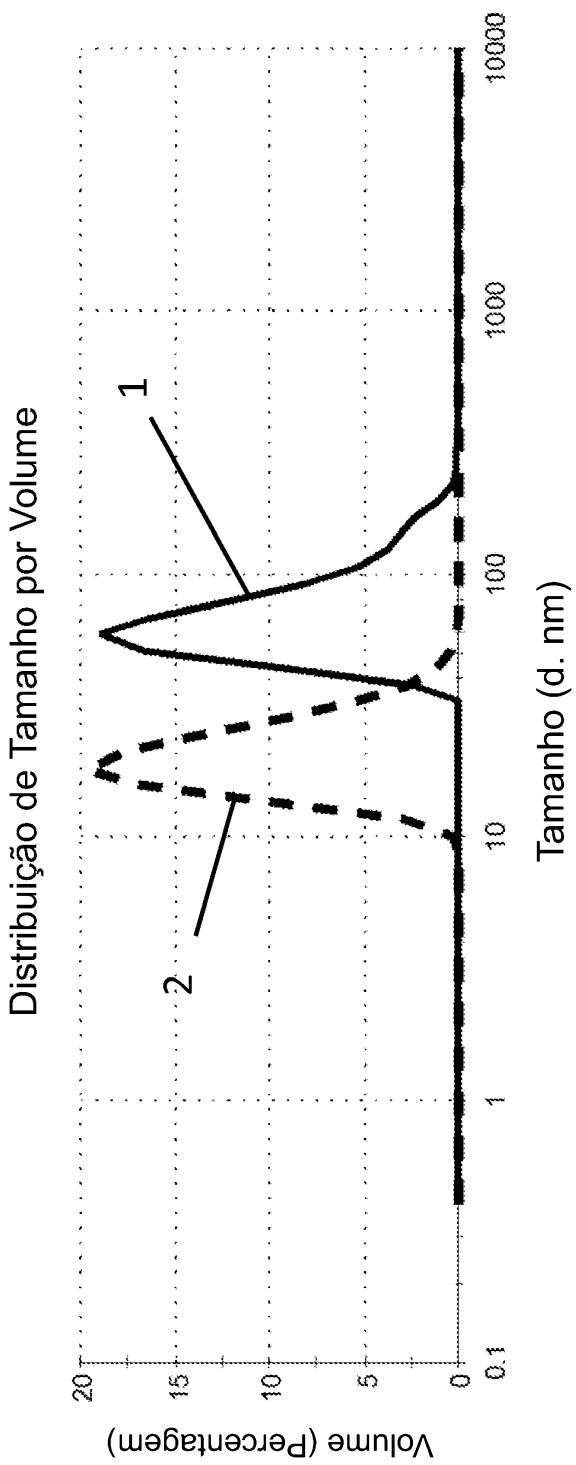


FIG. 13B

Distribuição de Tamanho por Volume

