

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 277**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/86** (2006.01)

**C03C 8/02** (2006.01)

**A61C 13/083** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2018** **PCT/EP2018/057527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2018** **WO18172544**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2018** **E 18712229 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 3601199**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico esmaltado**

30 Prioridad:

**23.03.2017 EP 17162531**

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

**25.09.2024**

73 Titular/es:

**IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)**  
**Bendererstrasse 2**  
**9494 Schaan, LI**

72 Inventor/es:

**ROTHBRUST, FRANK;**  
**HENGST, RONNY;**  
**KROLIKOWSKI, SEBASTIAN;**  
**RITZBERGER, CHRISTIAN y**  
**TAUCH, DIANA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 979 277 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico esmaltado

La presente invención se refiere a un procedimiento para esmaltar un cuerpo cerámico que aún no ha sido sinterizado a la máxima densidad.

- 5 Los materiales cerámicos, como las cerámicas de óxido, se utilizan a menudo para producir restauraciones dentales completamente anatómicas. Ofrecen un alto nivel de seguridad clínica, normalmente están exentos de metal, también pueden usarse para preparaciones mínimamente invasivas y tienen un precio muy atractivo en comparación con otras restauraciones exentas de metal. Sin embargo, la desventaja son las numerosas etapas de trabajo que normalmente se requieren para la producción de tales restauraciones.
- 10 Las restauraciones generalmente se fresan o se pulen a partir de piezas en bruto presinterizadas, en caso necesario se caracterizan por color, se sinterizan a la máxima densidad mediante tratamiento térmico, se caracterizan adicionalmente mediante la técnica de pintado y finalmente se esmaltan. El esmaltado se realiza normalmente mediante aplicación de un esmalte sobre restauraciones sinterizadas a la máxima densidad y tratamiento térmico en el intervalo de temperatura de 700 a 950°C.
- 15 Además, también se conoce la aplicación de materiales de revestimiento sobre la superficie de cerámicas de óxido parcialmente sinterizadas. Sin embargo, en este caso se produce una infiltración de los materiales de revestimiento en la cerámica durante el tratamiento térmico.
- De esta manera, en los documentos US 4,626,392 A, US 5,447,967 A y WO 99/52467 A1 se describen procedimientos en los que un material de revestimiento se difunde en una cerámica de óxido y forma un material compuesto inorgánico-inorgánico en la superficie entre el sustrato policristalino y el revestimiento.
- 20 En los documentos WO 2011/050786 A2 y US 2012/225201 A1 se describe un agente adhesivo que se aplica sobre una cerámica de óxido parcialmente sinterizada y se difunde en la superficie durante la sinterización. Después del paso de sinterización a la máxima densidad se aplica una cerámica de revestimiento y se vuelve a sinterizar. En este caso, el agente adhesivo representa el elemento de unión entre la cerámica de óxido y la cerámica de revestimiento sinterizada sobre ella.
- 25 Además, en la técnica dental se conocen los llamados vidrios de infiltración, que se producen mediante infiltración de materiales principalmente de silicato en materiales cerámicos de óxido porosos, en la que se produce habitualmente la formación de estructuras interpenetrantes con propiedades modificadas. De esta manera, el documento WO 2008/060451 A2 describe las llamadas estructuras tipo sándwich, que se producen mediante infiltración de materiales vitrocerámicos en sustratos de  $ZrO_2$  no finalmente sinterizado. En parte se puede influir positivamente en determinadas propiedades, pero en particular las propiedades ópticas se ven perjudicadas regularmente.
- 30 Los documentos WO 2005/070322 A1 y US 2005/164045 A1 describen un procedimiento en el que un sol se infiltra en un sustrato a temperatura ambiente bajo vacío y a continuación se sinteriza a la máxima densidad.
- 35 El documento DE 21 05 822 A1 describe una frita cerámica para esmaltar electrodomésticos cerámicos de baja expansión térmica con un esmalte esencialmente no poroso.
- Por lo tanto, la invención se basa en la tarea de proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de cuerpos cerámicos esmaltados, que evite los inconvenientes mencionados anteriormente y se distinga por un menor número de etapas de procedimiento sin perjudicar las propiedades ópticas y otras propiedades físicas y químicas de la cerámica.
- 40 Esta tarea se soluciona mediante el procedimiento para la producción de un cuerpo cerámico esmaltado según las reivindicaciones 1 a 18. También es objeto de la invención el uso de un material de esmalte para esmaltar un material de sustrato según la reivindicación 19.
- El procedimiento según la invención para producir un cuerpo cerámico esmaltado se define en la reivindicación 1 y se distingue por que
- (a) se aplica un material de esmalte sobre un material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad y
- 45 (b) el material de sustrato y el material de esmalte se someten a un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura que se extiende de una primera temperatura  $T_1$  a una segunda temperatura  $T_2$  que es superior a la primera temperatura para obtener el cuerpo esmaltado,
- en donde el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa·s.
- 50 Preferiblemente, el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{4.0}$  Pa·s, preferentemente más de  $10^{5.6}$  Pa·s y de manera especialmente preferente más de  $10^{7.0}$  Pa·s, y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^7$  Pa·s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$ . De manera especialmente preferente, el

material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{5,6}$  Pa·s, especialmente más de  $10^{7,0}$  Pa·s, y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^{5,6}$ .

En este caso, la determinación de la viscosidad del material de esmalte se puede efectuar en especial mediante una curva de viscosidad-temperatura basada en la ecuación de Vogel-Furcher-Tammann (ecuación VFT).

$$\log_{10}(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0}$$

$\eta$ : viscosidad dinámica a la temperatura  $T$

$A, B, T_0$ : constantes específicas de la sustancia

Esta ecuación se resuelve partiendo de al menos tres y preferiblemente cinco pares de valores de temperaturas características determinadas experimentalmente mediante un dilatómetro, o bien un microscopio de calefacción y los valores de viscosidad asociados:

<i>Denominación y método de medición.</i>	<i><math>\eta</math> (Pa·s)</i>
$T_g$ (punto de transición vítrea del dilatómetro)	12
$T_d$ (temperatura de reblandecimiento del dilatómetro)	10
$T_S$ (punto de reblandecimiento del microscopio de calefacción)	5,6
$T_{HB}$ (punto hemisférico del microscopio de calefacción)	3,5
$T_F$ (punto de fluidez del microscopio de calefacción)	2,1

En este caso, la solución de la ecuación se efectúa mediante un método de aproximación según el método de mínimos cuadrados.

Sorprendentemente, se ha demostrado que el procedimiento según la invención permite un esmaltado directo de sustratos que aún no han sido sinterizados a la máxima densidad, sin que se produzca en medida significativa una penetración del material de esmalte en el material de sustrato. De esta manera se puede prescindir básicamente del complejo doble tratamiento térmico para la sinterización a la máxima densidad y el esmaltado, sin que se produzcan un cambio esencial en las propiedades del material de sustrato debido a la infiltración.

En el caso del material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad se trata, por ejemplo, de un material de sustrato no sinterizado y preferiblemente presinterizado. Según la invención, el material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad presenta una densidad relativa en el intervalo del 30 al 90 %, en particular en el intervalo del 40 al 80 % y preferentemente en el intervalo del 50 al 70 %, referido a la densidad real del material de sustrato, y comienza a sinterizarse a la temperatura  $T_1$ . Además es preferente sinterizar a la máxima densidad el material de sustrato a la temperatura  $T_2$ . Preferiblemente, el material de sustrato se mantiene a la temperatura  $T_2$  durante un período de tiempo de 5 a 120 minutos, en particular de 10 a 60 minutos y más preferiblemente de 20 a 30 minutos. Según la invención, el material de sustrato presenta a la temperatura  $T_2$  una densidad relativa de al menos el 97 %, en particular al menos el 98 %, preferiblemente al menos el 99 % y del modo más preferible al menos el 99,5 %, referido a la densidad real del material de sustrato.

En este caso, la densidad relativa es la relación entre la densidad del material de sustrato y la densidad real del material de sustrato.

La densidad del material de sustrato se puede determinar pesándolo y determinando geoméricamente su volumen. Después se determina la densidad según la conocida fórmula

$$\text{Densidad} = \text{masa} / \text{volumen}.$$

La determinación de la densidad real del material de sustrato se efectúa molturando el material de sustrato hasta obtener un polvo con un tamaño medio de partícula de 10 a 30  $\mu\text{m}$ , en particular de 20  $\mu\text{m}$ , referido al número de partículas, y determinando la densidad del polvo mediante un picnómetro. La determinación del tamaño de partícula se puede realizar, por ejemplo, con el CILAS® Particle Size Analyzer 1064 de la firma Quantachrome GmbH & Co. KG mediante difracción láser según la norma ISO 13320 (2009).

En una forma de realización preferida, el material de esmalte presenta a una temperatura  $T_x$ , a la que el material de sustrato tiene una densidad relativa del 95 %, referido a la densidad pura del material de sustrato, una viscosidad de más de  $10^{2,5}$  Pa·s y preferiblemente más de  $10^{4,0}$ . En una forma de realización particularmente preferida, el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{5,6}$  Pa·s y especialmente más de  $10^{7,0}$  Pa·s, a la

temperatura  $T_x$ , a la que el material de sustrato tiene una densidad relativa del 95 %, referido a la densidad real del material de sustrato, una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s y preferentemente más de  $10^{4.0}$  Pa·s y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa·s, especialmente menos de  $10^7$  Pa·s y preferiblemente menos de  $10^{5.6}$ . En una forma de realización particularmente preferida, el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{7.0}$  Pa·s, a la temperatura  $T_x$ , a la que el material de sustrato tiene una densidad relativa del 95 %, referido a la densidad real del material de sustrato, una viscosidad de más de  $10^{4.0}$  Pa·s, y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^{5.6}$ .

El procedimiento según la invención es apropiado para los más diversos materiales de sustrato cerámicos. Ejemplos de materiales de sustrato apropiados son cerámicas de óxido, en particular cerámicas de óxido a base de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  o materiales compuestos inorgánicos-inorgánicos, así como vidrios y vitrocerámicas. Materiales de sustrato especialmente preferidos son cerámicas de óxido a base de  $ZrO_2$  y en particular a base de  $ZrO_2$  a nanoescala.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención, el material de sustrato comprende al menos dos capas que se diferencian en su composición química y/o especialmente en su color.

El material de esmalte utilizado en el procedimiento según la invención presenta generalmente una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s a una temperatura de  $950^\circ C$ . Además, a una temperatura de  $1300^\circ C$  presenta típicamente una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s. Asimismo, a una temperatura de  $1450^\circ C$  presenta generalmente una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa·s. Los materiales de esmalte preferidos se distinguen por que presentan una viscosidad de más de  $10^{4.0}$  Pa·s, preferentemente más de  $10^{5.6}$  Pa·s y de manera especialmente preferente más de  $10^{7.0}$  Pa·s a una temperatura de  $950^\circ C$ , presentan una viscosidad de más de  $10^4$  Pa·s a una temperatura de  $1300^\circ C$  y/o presentan una viscosidad de menos de  $10^7$  Pa·s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$  Pa·s a una temperatura de  $1450^\circ C$ .

Además, según la invención se prefieren materiales de esmalte que presenten una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s a una temperatura de  $700^\circ C$ , una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s a una temperatura de  $900^\circ C$  y/o una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa·s a una temperatura de  $1100^\circ C$ . En este caso, los materiales de esmalte especialmente preferidos se distinguen por que presentan una viscosidad de más de  $10^{4.0}$  Pa·s, preferentemente más de  $10^{5.6}$  Pa·s y de manera especialmente preferente más de  $10^{7.0}$  Pa·s a una temperatura de  $700^\circ C$ , presentan una viscosidad de más de  $10^4$  Pa·s a una temperatura de  $900^\circ C$  y/o presentan una viscosidad de menos de  $10^7$  Pa·s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$  Pa·s a una temperatura de  $1100^\circ C$ .

Preferiblemente, el material de esmalte comprende una frita. Son especialmente apropiados los materiales de esmalte que contienen  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $K_2O$  y/o  $Na_2O$ . Se prefieren los materiales de esmalte que contienen al menos uno y preferiblemente todos los siguientes componentes en las cantidades indicadas:

Componente	% en peso
$SiO_2$	50,0 a 80,0, preferiblemente 60,0 a 70,0
$Al_2O_3$	10,0 a 30,0, preferiblemente 15,0 a 25,0
$K_2O$	0 a 20,0, preferiblemente 5,0 a 15,0
$Na_2O$	0 a 10,0, preferiblemente 0,5 a 5,0
$CaO$	0 a 10,0, preferiblemente 0,1 a 1,0
$BaO$	0 a 10,0, preferiblemente 0,1 a 1,0.

Según la invención, el material de esmalte se puede aplicar sobre el material de sustrato, por ejemplo, en forma de polvo, barbotina, spray o barniz, mediante un procedimiento de aerografía o mediante un material de transferencia. En una forma de realización, el material de esmalte se mezcla con un medio soporte, en particular agua, para formar una barbotina y esta barbotina se aplica sobre el material de sustrato, por ejemplo con ayuda de un pincel. En una forma de realización preferida, el material de esmalte se mezcla habitualmente en un recipiente a presión con un agente soporte apropiado, en particular un gas propulsor, y se aplica en forma de spray sobre el material de sustrato. En otra forma de realización, el material de esmalte se mezcla con un medio soporte líquido, en particular agua, y se aplica sobre el material de sustrato mediante un procedimiento de aerografía. Alternativamente, el material de esmalte se puede aplicar en forma seca sobre un material de sustrato humedecido con un líquido, en particular agua, mediante un procedimiento de aerografía. En otra forma de realización adicional, el material de esmalte se aplica sobre un material de transferencia, en particular una lámina o una tira adhesiva, y se transfiere con el material de transferencia al material de sustrato. A continuación, el material de transferencia se puede desprender o eliminar mediante un tratamiento térmico.

En una forma de realización preferida, el material de esmalte se utiliza en forma de una composición que contiene además al menos un medio soporte y/o disolvente y preferiblemente al menos un material de relleno inorgánico y/u orgánico.

El procedimiento según la invención se distingue sobre todo porque el material de esmalte no penetra esencialmente en el material de sustrato.

El procedimiento según la invención es especialmente apropiado para la producción de cuerpos dentales esmaltados. Por lo tanto, según la invención, se prefiere que el cuerpo cerámico esmaltado sea un cuerpo dental esmaltado y en particular una restauración dental esmaltada. Además, se prefiere que el material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad tenga la forma de una restauración dental. Las restauraciones dentales particularmente preferidas son puentes, inlays, onlays, coronas, carillas y pilares.

Según la reivindicación 18, la invención se refiere además al uso de un material de esmalte para esmaltar un material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad, en el que el material de esmalte se aplica sobre el material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad y el material de sustrato y el material de esmalte se someten a un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura que se extiende de una primera temperatura  $T_1$  a una segunda temperatura  $T_2$  que es superior a la primera temperatura. En este caso, el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa·s y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^9$ . Los materiales de esmalte preferidos se distinguen por que presentan una viscosidad de más de  $10^{4.0}$  Pa·s, preferiblemente más de  $10^{5.6}$  Pa·s y de manera especialmente preferente más de  $10^{7.0}$  Pa·s a la temperatura  $T_1$  y/o una viscosidad de menos de  $10^7$  Pa·s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$  Pa·s a la temperatura  $T_2$ . Otras formas de realización preferidas del uso según la invención resultan de la descripción anterior del procedimiento según la invención.

La invención se explica a continuación con más detalle mediante ejemplos de realización.

## Ejemplos

### Ejemplos 1A-B

#### **Producción de materiales de esmalte.**

Como materiales de esmalte según la invención se produjeron dos vidrios diferentes con las composiciones indicadas en la Tabla I.

Tabla I

Ejemplo	1A	1B
Componente	% en peso	% en peso
SiO <sub>2</sub>	65,41	73,39
K <sub>2</sub> O	11, 62	10,25
Na <sub>2</sub> O	2,25	1,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,72	14,38
Total	100,00	100,00

Para ello, en primer lugar se mezclaron minuciosamente las materias primas polvo de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y oxihidroxihidrato de aluminio (AlO(OH)·xH<sub>2</sub>O) en una escala de 200 g mediante un mezclador Turbula durante 30 minutos.

A partir de las mezclas homogéneas se produjeron pellets cilíndricos con un peso de aproximadamente 25 g y un diámetro de aproximadamente 40 mm mediante una prensa hidráulica uniaxial con una presión de prensado de 3 MPa. Estos pellets se calentaron a 1000°C en un intervalo de 6 horas sobre una cubeta de cuarzo en un horno y se mantuvieron a esta temperatura durante 6 horas más. Después de enfriar en el horno, los pellets se trituraron con una trituradora de mandíbulas a un tamaño de aproximadamente 1,5 mm y a continuación se molturaron en un molino de mortero (Retsch R200) durante 15 minutos.

La mezcla calcinada se prensó en pellets con un diámetro de aproximadamente 40 mm mediante una prensa hidráulica con una presión de prensado de 3 MPa. Estos pellets se calentaron a 1150°C en un intervalo de 6 horas sobre una cubeta de cuarzo en un horno y se mantuvieron a esta temperatura durante 6 horas más. Después de enfriar en el horno, los pellets se trituraron con una trituradora de mandíbulas a un tamaño de aproximadamente 1,5 mm y a continuación se molturaron en un molino de mortero (Retsch R200) durante 15 minutos.

A partir de la mezcla calcinada se prepararon tortas de temperado con un peso de aproximadamente 40 g mediante una prensa manual y se colocaron en el horno caliente (Nabertherm HT16/17) a aproximadamente 1000 °C sobre cubetas de cuarzo con un poco de polvo de cuarzo como agente desmoldeante. A continuación se calentaron las tortas de temperado con 10 K/min a 1450 °C (Ejemplo 1A), o bien 1400 °C (Ejemplo 1B), y se mantuvieron a esta temperatura durante 1,5 h. Una vez transcurrido el tiempo de permanencia, las tortas de temperado se dejaron enfriar

al aire durante aproximadamente 2 minutos y después se enfriaron en un baño de agua. Las piezas brutas obtenidas de esta manera se trituraron con una trituradora de mandíbulas a un tamaño de aproximadamente 1,5 mm y a continuación se molturaron durante 15 minutos en un molino de mortero (Retsch R200).

### Ejemplos 2A-B

#### 5 **Determinación de las propiedades de viscosidad de los materiales de esmalte**

Para la determinación de las propiedades de viscosidad de los materiales de esmalte obtenidos en los Ejemplos 1A-B en función de la temperatura, se calculó una curva de viscosidad-temperatura basada en la ecuación de Vogel-Furher-Tammann (ecuación VFT):

$$\log_{10}(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0}$$

10

$\eta$ : viscosidad dinámica a la temperatura T

A, B,  $T_0$ : constantes específicas de la sustancia

Para ello se determinaron experimentalmente con un dilatómetro, o bien un microscopio de calefacción, al menos tres de las siguientes temperaturas características:

<b>Denominación y método de medición.</b>	<b><math>\eta</math> (Pa·s)</b>
$T_g$ (punto de transición vítrea del dilatómetro)	12
$T_d$ (temperatura de reblandecimiento del dilatómetro)	10
$T_s$ (punto de reblandecimiento del microscopio de calefacción)	5,6
$T_{HB}$ (punto hemisférico del microscopio de calefacción)	3,5
$T_F$ (punto de fluidez del microscopio de calefacción)	2,1

15

En este caso, las temperaturas  $T_g$  y  $T_d$  se determinaron mediante un dilatómetro (Bähr-Thermoanalyse GmbH) con varilla de empuje de vidrio de cuarzo y soporte. El material a examinar se calentó hasta el punto de reblandecimiento (máximo 1000°C) a una velocidad de calentamiento de 5 K/min. Durante la medición, el montaje se lavó con nitrógeno.

20

Las temperaturas  $T_s$ ,  $T_{HB}$  y  $T_F$  se determinaron mediante un microscopio de calefacción (Hesse Instruments con software EMA I). El material a examinar se calentó en un horno tubular a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. El software determina automáticamente los cambios de forma característicos de la muestra y les asigna la temperatura correspondiente.

25

A partir de los pares de valores de las temperaturas características determinadas experimentalmente y los valores de viscosidad asociados indicados anteriormente, se resolvió la ecuación VFT mediante un procedimiento de aproximación según el método de mínimos cuadrados con ayuda de la función de resolución del software Microsoft Excel 2016 MSO (16.0.4456.1003) de 32 bits.

30

Las curvas de viscosidad-temperatura determinadas de esta manera para los materiales de esmalte obtenidos en los Ejemplos 1A-B se muestran en la Fig. 1. A modo de comparación, esta también muestra una curva de viscosidad-temperatura determinada análogamente para un material de esmalte disponible comercialmente (IPS e.max CAD Crystall./Glaze Spray, Ivoclar Vivadent AG).

### Ejemplos 3A-B

#### **Uso de los materiales de esmalte para esmaltar**

35

A partir de piezas brutas disponibles comercialmente de  $ZrO_2$  presinterizado (IPS e.max ZirCAD MO 0, Ivoclar Vivadent AG) se cortaron laminillas (19 mm × 15,4 mm × 1,5 mm) y se utilizaron como material de sustrato sin tratamiento previo térmico adicional. Sobre estas laminillas se pulverizaron suspensiones acuosas de los materiales de esmalte A y B producidos en los ejemplos 1A-B mediante un procedimiento de aerografía utilizando una pistola pulverizadora (VITA SPRAY-ON, Vita Zahnfabrik) a una presión de trabajo de aproximadamente 1 bar desde una distancia de aproximadamente 10 cm, y después de secado al aire durante 30 minutos en un horno (Sintram S1 1600, Ivoclar Vivadent AG, programa P1), se sinterizó a la máxima densidad en un intervalo de 70 minutos y se esmaltó al mismo tiempo.

40

Después de la sinterización, las laminillas de  $ZrO_2$  esmaltadas se incrustaron en una resina de dos componentes (resina epoxi EpoKwick Epoxy/endurecedor epoxi EpoKwick 10:2, Buehler), se pulieron en la superficie límite hasta obtener calidad óptica (Apex Diamond Grinder Discs, Buehler, granulación hasta  $0,5\ \mu m$ ) y a continuación se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (REM, electrones retrodispersados). Los resultados se muestran en la Fig. 2A (Ejemplo 3A) y la Fig. 2B (Ejemplo 3B). Los resultados muestran que los materiales de esmalte según la invención no se han infiltrado de forma significativa en el material de sustrato.

### **Ejemplo 3C (comparación)**

#### ***Uso de un material de esmalte comercial para esmaltar***

De manera análoga a los Ejemplos 3A-B se prepararon laminillas a partir de piezas en bruto disponibles comercialmente de  $ZrO_2$  presinterizado (IPS e.max ZirCAD MO 0, Ivoclar Vivadent AG). Sobre estas laminillas se aplicó una suspensión acuosa de un material de esmalte disponible comercialmente (IPS e.max CAD Crystall./Glaze Spray, Ivoclar Vivadent AG) mediante un procedimiento de aerografía utilizando una pistola pulverizadora (VITA SPRAY-ON, Vita Zahnfabrik) a una presión de trabajo de aproximadamente 1 bar desde una distancia de aproximadamente 10 cm, y después de secado al aire durante 30 minutos en un horno (Sinramat S1 1600, Ivoclar Vivadent AG, programa P1), se sinterizó a la máxima densidad en un intervalo de 70 minutos y se esmaltó al mismo tiempo.

Después de la sinterización, las laminillas de  $ZrO_2$  esmaltadas se incrustaron en una resina de dos componentes (resina epoxi EpoKwick/endurecedor epoxi EpoKwick 10:2, Buehler), se pulieron en la superficie límite hasta obtener calidad óptica (Apex Diamond Grinder Discs, Buehler, granulación hasta  $0,5\ \mu m$ ) y a continuación se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (REM, electrones retrodispersados). Los resultados se muestran en la Figura 2C. Estos resultados indican que el material de esmalte comercial se ha infiltrado en medida considerable en el material de sustrato.

### **Ejemplo 4**

#### ***Influencia de la densidad relativa en la profundidad de infiltración***

A partir de piezas brutas disponibles comercialmente de  $ZrO_2$  presinterizado (IPS e.max ZirCAD MO 0, Ivoclar Vivadent AG) se cortaron laminillas ( $19\ mm \times 15,4\ mm \times 1,5\ mm$ ) y estas se presinterizaron mediante tratamiento térmico a una densidad relativa del 50 %, 85 %, 90 %, o bien 99,7 %, referido respectivamente a la densidad real del material de sustrato. Sobre estas laminillas se pulverizó una suspensión acuosa del material de esmalte A producido en el ejemplo 1A mediante un procedimiento de aerografía utilizando una pistola pulverizadora (VITA SPRAY-ON, Vita Zahnfabrik) a una presión de trabajo de aproximadamente 1 bar desde una distancia de aproximadamente 10 cm, y después de secado al aire durante 30 min en un horno (Sinramat S1 1600, Ivoclar Vivadent AG, programa P7) se sinterizó a la máxima densidad en un intervalo de 70 min y se esmaltó al mismo tiempo.

Después de la sinterización, las laminillas de  $ZrO_2$  esmaltadas se incrustaron en una resina de dos componentes (resina epoxi EpoKwick/endurecedor epoxi EpoKwick 10:2, Buehler), se pulieron en la superficie límite hasta obtener calidad óptica (Apex Diamond Grinder Discs, Buehler, granulación hasta  $0,5\ \mu m$ ) y a continuación se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (REM, electrones retrodispersados) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). Los resultados se muestran en las Figs. 3A-D. Esto muestra que la profundidad de infiltración del material de esmalte según la invención es en gran medida independiente de la densidad relativa y, por tanto, de la porosidad residual del material de sustrato.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un cuerpo cerámico esmaltado, en el que
    - (a) se aplica un material de esmalte sobre un material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad, que presenta una densidad relativa en el intervalo de 30 a 90 %, referido a la densidad real del material de sustrato, y
    - 5 (b) el material de sustrato y el material de esmalte se someten a un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura que se extiende de una primera temperatura  $T_1$ , a la que el material de sustrato comienza a sinterizarse, a una segunda temperatura  $T_2$ , que es superior a la primera temperatura y a la que el material de sustrato presenta una densidad relativa de al menos el 97 %, referido a la densidad real del material de sustrato, para obtener el cuerpo esmaltado,
    - 10 en donde el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s, en particular más de  $10^{4.0}$  Pa.s, preferiblemente más de  $10^{5.6}$  Pa.s y de manera especialmente preferente más de  $10^{7.0}$  Pa.s, y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa.s, en particular menos de  $10^7$  Pa.s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$ .
  2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de esmalte presenta a la temperatura  $T_1$  una viscosidad
   - 15 de más de  $10^{5.6}$  Pa.s, en particular más de  $10^{7.0}$  Pa.s, y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^{5.6}$
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad es un material de sustrato presinterizado.
  4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material de sustrato no sinterizado a la máxima
   - 20 densidad presenta una densidad relativa en el intervalo de 40 a 80 % y preferiblemente en el intervalo de 50 a 70 %, referido a la densidad real del material de sustrato.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material sustrato se mantiene a la temperatura
   - 25  $T_2$  durante un período de tiempo de 5 a 120 minutos, en particular de 10 a 60 minutos y de modo más preferente de 20 a 30 minutos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material de sustrato presenta a la temperatura
   - 25  $T_2$  una densidad relativa de al menos 98 %, preferiblemente al menos 99 % y del modo más preferible al menos 99,5 %, referido a la densidad real del material de sustrato.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el material de sustrato presenta a una temperatura
   - 30  $T_x$ , a la que el material de sustrato tiene una densidad relativa del 95 %, referido a la densidad real del material de sustrato, una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s y preferentemente más de  $10^{4.0}$ .
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de esmalte presenta a la temperatura
   - 30  $T_1$  una viscosidad de más de  $10^{5.6}$  Pa.s y en particular más de  $10^{7.0}$  Pa.s, a la temperatura  $T_x$ , a la que el material de sustrato tiene una densidad relativa del 95 %, referido a la densidad real del material de sustrato, una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s y preferentemente más de  $10^{4.0}$  Pa.s, y a la temperatura  $T_2$  una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa.s, en particular menos de  $10^7$  Pa.s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$ .
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material de sustrato es una cerámica de óxido,
   - 35 en particular una cerámica de óxido a base de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  o un material compuesto inorgánico-inorgánico y de manera especialmente preferida una cerámica de óxido a base de  $ZrO_2$  a nanoescala, o un vidrio o una vitrocerámica.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material de sustrato comprende al menos dos
   - 40 capas, que se diferencian especialmente en su color.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material de esmalte presenta a una
   - 40 temperatura de  $950^\circ C$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s, en particular más de  $10^{4.0}$  Pa.s, preferiblemente más de  $10^{5.6}$  Pa.s y de modo particularmente preferido  $10^{7.0}$  Pa.s, a una temperatura de  $1300^\circ C$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s y preferentemente más de  $10^4$  Pa.s, y a una temperatura de  $1450^\circ C$  una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa.s, en particular menos de  $10^7$  Pa.s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$ .
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material de esmalte presenta a una
   - 45 temperatura de  $700^\circ C$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s, en particular más de  $10^{4.0}$  Pa.s, preferiblemente más de  $10^{5.6}$  Pa.s y de modo particularmente preferido  $10^{7.0}$  Pa.s, a una temperatura de  $900^\circ C$  una viscosidad de más de  $10^{2.5}$  Pa.s y preferiblemente más de  $10^4$  Pa.s, y a una temperatura de  $1100^\circ C$  una viscosidad de menos de  $10^9$  Pa.s, en particular menos de  $10^7$  Pa.s y preferentemente menos de  $10^{5.6}$ .
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material de esmalte comprende una frita que
   - 50 contiene  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $K_2O$  y/o  $Na_2O$ , y en particular comprende al menos uno y preferiblemente todos los siguientes componentes en las cantidades indicadas:



<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
SiO <sub>2</sub>	50,0 a 80,0, preferiblemente 60,0 a 70,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0 a 30,0, preferiblemente 15,0 a 25,0
K <sub>2</sub> O	0 a 20,0, preferiblemente 5,0 a 15,0
Na <sub>2</sub> O	0 a 10,0, preferiblemente 0,5 a 5,0
CaO	0 a 10,0, preferiblemente 0,1 a 1,0
BaO	0 a 10,0, preferiblemente 0,1 a 1,0.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el material de esmalte se aplica sobre el material de sustrato en forma de polvo, barbotina, spray o laca, mediante un procedimiento de aerografía o integrado en una lámina o una tira adhesiva.

5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el material de esmalte se utiliza en forma de una composición que comprende además al menos un medio soporte y/o disolvente y preferentemente al menos un material de relleno inorgánico y/u orgánico.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el material de esmalte no penetra esencialmente en el material de sustrato.

10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el cuerpo cerámico esmaltado es un cuerpo dental esmaltado, en particular una restauración dental esmaltada, y de manera especialmente preferida un puente, un inlay, un onlay, una corona, una carilla, una faceta o un pilar.

18. Uso de un material de esmalte para esmaltar un material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad,

15 en donde el material de esmalte se aplica sobre material de sustrato no sinterizado a la máxima densidad, que presenta una densidad relativa en el intervalo de 30 a 90 %, referido a la densidad real del material de sustrato, y el material de sustrato y el material de esmalte se someten a un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura que se extiende de una primera temperatura T<sub>1</sub>, a la que el material de sustrato comienza a sinterizarse, a una segunda temperatura T<sub>2</sub>, que es superior a la primera temperatura y a la que el material de sustrato presenta una densidad relativa de al menos 97 %, referido a la densidad real del material de sustrato, en donde el material de esmalte presenta a la

20 temperatura T<sub>1</sub> una viscosidad de más de 10<sup>2,5</sup> Pa.s, en particular más de 10<sup>4,0</sup> Pa.s, preferiblemente más de 10<sup>5,6</sup> Pa.s y de manera especialmente preferente más de 10<sup>7,0</sup> Pa.s, y a la temperatura T<sub>2</sub> una viscosidad de menos de 10<sup>9</sup> Pa.s, en particular menos de 10<sup>7</sup> Pa.s y preferiblemente menos de 10<sup>5,6</sup>.

Fig. 1

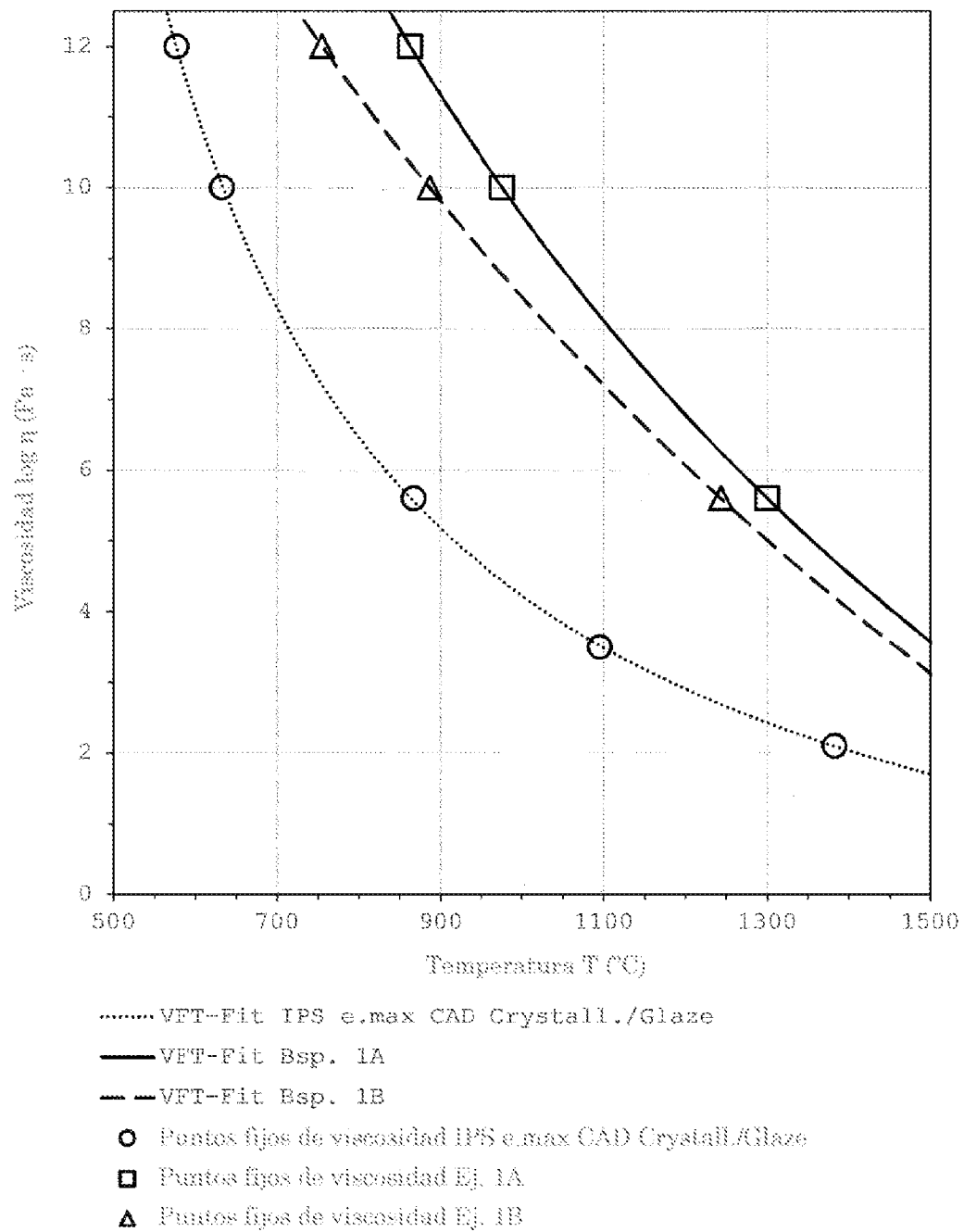


Fig. 2A

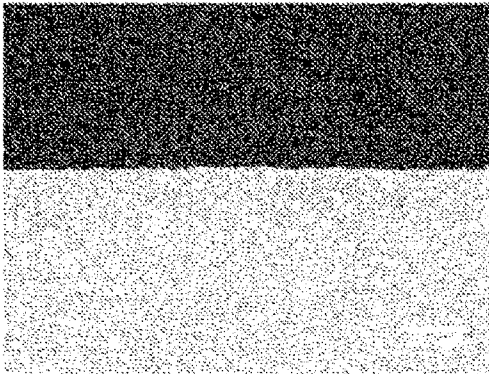


Fig. 2B

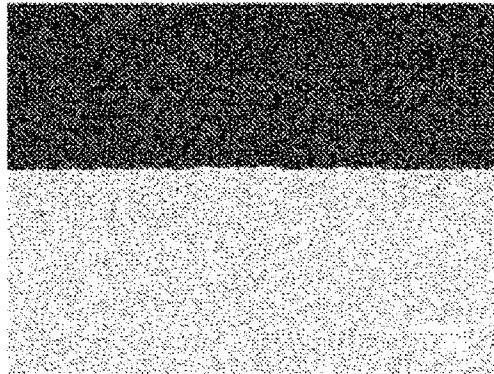


Fig. 2C

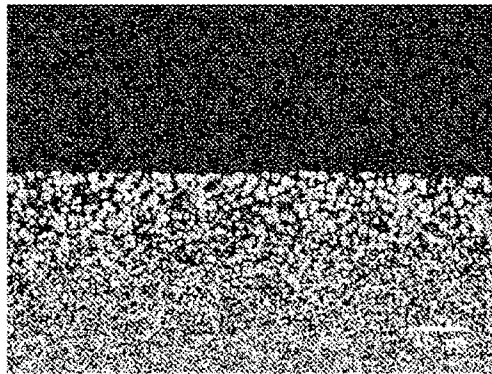
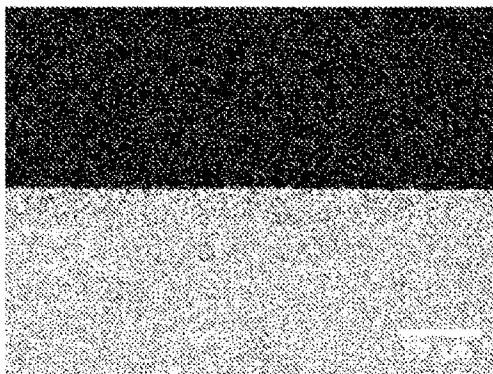
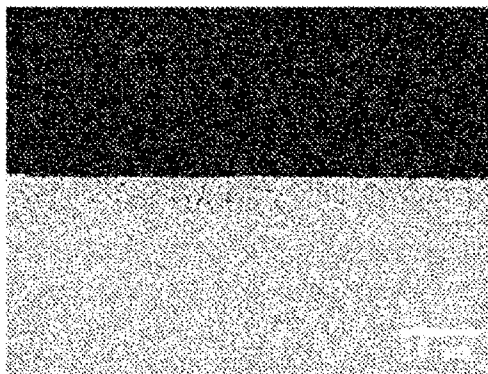


Fig. 3A



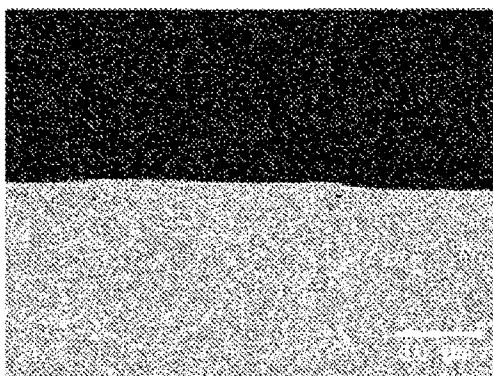
50% T.D.

Fig. 3B



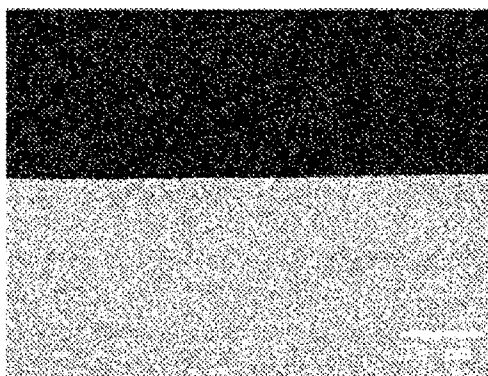
80% T.D.

Fig. 3C



95% T.D.

Fig. 3D



99,7% T.D.