

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 782**

51 Int. Cl.:

C03C 10/04 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
A61K 6/818 (2010.01)
A61K 6/833 (2010.01)
C03C 3/097 (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)
A61K 6/807 (2010.01)
A61K 6/78 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2004** **E 10013131 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2020** **EP 2284133**

54 Título: **Uso de una pieza en bruto de silicato de litio para la fabricación de una restauración dental y procedimiento para preparar una restauración dental**

30 Prioridad:

07.08.2003 DE 10336913

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SCHWEIGER, MARCEL DIPL.-ING.;
RHEINBERGER, VOLKER DR.;
BÜRKE, HARALD DR. y
HÖLAND, WOLFRAM PROF. DR.

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 859 782 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

Uso de una pieza en bruto de silicato de litio para la fabricación de una restauración dental y procedimiento para preparar una restauración dental

La invención se refiere a la utilización de materiales de silicato de litio que pueden conformarse fácilmente mediante mecanizado y pueden convertirse posteriormente en restauraciones dentales con alta resistencia y a la preparación de restauraciones dentales utilizando estos materiales de silicato de litio.

Hay una demanda creciente de materiales que puedan procesarse para dar productos de restauración dental, tales como coronas, incrustaciones intracoronarias (del inglés, "inlays") y puentes, por medio de máquinas de fresado controladas por ordenador. Tales métodos de CAD/CAM son muy atractivos ya que permiten proporcionar al paciente rápidamente la restauración deseada. Por tanto, es posible para el dentista un denominado tratamiento en el consultorio.

Sin embargo, los materiales adecuados para el procesamiento mediante métodos de diseño asistido por ordenador/mechanizado asistido por ordenador (CAD/CAM) deben cumplir un perfil muy específico de propiedades.

En primer lugar, es necesario que, en la restauración preparada finalmente, presenten propiedades ópticas atractivas, tales como translucidez y tono, que imiten el aspecto de los dientes naturales. Además, es necesario que muestren una alta resistencia y durabilidad química de modo que puedan asumir la función del material del diente natural y mantener estas propiedades a lo largo de un periodo de tiempo suficiente mientras están permanentemente en contacto con fluidos en la cavidad bucal que incluso pueden ser agresivos, tal como de naturaleza ácida.

En segundo lugar, y lo que es muy importante, debe ser posible mecanizarlos de manera fácil para dar la conformación deseada sin un desgaste indebido de las herramientas y dentro de tiempos cortos. Esta propiedad requiere una resistencia del material relativamente baja y, por tanto, está en contraposición con las propiedades deseadas mencionadas anteriormente para la restauración final.

La dificultad de combinar las propiedades de baja resistencia en la fase del material que va a procesarse y una alta resistencia de la restauración final se refleja en los materiales conocidos para un procesamiento por CAD/CAM, que son insatisfactorios, en particular con respecto a una mecanizabilidad fácil.

El documento DE-A-197 50 794 divulga unas cerámicas de vidrio de disilicato de litio que están destinadas principalmente a conformarse según la geometría deseada mediante un procedimiento de prensado en caliente en el que el material fundido se prensa en el estado viscoso. También es posible que estos materiales se conformen mediante procedimientos de fresado asistidos por ordenador. Sin embargo, se ha mostrado que el mecanizado de estos materiales da como resultado un desgaste muy alto de las herramientas y tiempos de procesamiento muy largos. Estas desventajas las provocan la alta resistencia y tenacidad conferidas principalmente a los materiales por la fase cristalina de disilicato de litio. Además, se ha mostrado que las restauraciones mecanizadas sólo muestran una resistencia de los bordes deficiente. El término "resistencia de los bordes" se refiere a la resistencia de partes de la restauración que presentan sólo un grosor pequeño en el intervalo de unos 1/10 mm.

El documento US 6 455 451 B1 describe cerámicas de vidrio de disilicato de litio que comprenden SiO_2 , Li_2O , Al_2O_3 , K_2O y P_2O_5 y su utilidad en la fabricación de restauraciones dentales mediante prensado en caliente. En una realización, las composiciones se funden a de aproximadamente 1200°C a aproximadamente 1600°C, después de eso se enfrían bruscamente o se cuecen en moldes de acero o se enfrían a la temperatura de cristalización. El vidrio resultante se trata térmicamente para formar una cerámica de vidrio mediante un ciclo de tratamiento térmico de una o dos etapas preferiblemente en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1100°C. Las cerámicas de vidrio resultantes se pulverizan entonces en polvo y se utilizan para formar aglomerados y/o piezas en bruto prensables de las conformaciones, tamaños y estructuras deseadas que se prensan más tarde para dar restauraciones dentales. Las mejores propiedades se obtienen cuando están casi ausentes las fases de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y sílice y la fracción volumétrica de disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) es de entre el 35% y el 60%.

También se han realizado planteamientos adicionales para lograr una mecanizabilidad fácil junto con una alta resistencia de la restauración final. Los documentos EP-B-774 993 y EP-B-817 597 describen materiales cerámicos basados en Al_2O_3 o ZrO_2 que se mecanizan en un estado sin sinterizar que también se denomina "estado verde". Posteriormente, los cuerpos verdes se sinterizan para aumentar la resistencia. Sin embargo, estos materiales cerámicos experimentan una contracción drástica de hasta el 50% en volumen (o hasta el 30% como contracción lineal) durante la etapa de sinterización final. Esto conduce a dificultades en la preparación de las restauraciones con las dimensiones tal como se desean exactamente. La contracción sustancial representa un problema particular si se fabrican restauraciones complicadas, tal como un puente múltiple.

A partir de los documentos de S. D. Stookey: "Chemical Machining of Fotosensible Glass", Ind. Eng. Chem., 45,

115-118 (1993) y S. D. Stookey: "Fotosensitively Opacifiable Glass" US-A-2 684 911 (1954) también se conoce que en cerámicas de vidrio de silicato de litio puede formarse una fase metaestable al principio. Por ejemplo, en cerámicas de vidrio fotosensibles (Fotoform®, FotoCeram®) se forman partículas de Ag utilizando luz UV. Estas partículas de Ag sirven como agente de cristalización en una fase de metasilicato de litio. En una etapa posterior, las zonas que se expusieron a la luz se enjuagan en HF diluido. Este procedimiento es posible dado que la solubilidad de la fase de metasilicato de litio en HF es mucho mayor que la solubilidad del vidrio original. La parte de vidrio que queda después de dicho procedimiento de solubilización (Fotoform®) puede transferirse a una cerámica de vidrio de disilicato de litio (FotoCeram®) mediante un tratamiento térmico adicional.

Además, las investigaciones de Borom, por ejemplo M.-P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 58, n.º 9-10, 385-391 (1975) y M.-P. Borom, A. M. Turkalo, R. H. Doremus: "Verfahren zum Herstellen von Glaskeramiken" DE-A-24 51 121 (1974), muestran que una cerámica de vidrio de disilicato de litio puede cristalizar en primer lugar en cantidades variables como fase metaestable de metasilicato de litio. Sin embargo, también existen composiciones que cristalizan en forma de la fase de disilicato desde el principio y la fase de metasilicato no está presente en absoluto. No se ha llegado a conocer una investigación sistemática de este efecto. A partir de las investigaciones de Borom también se conoce que la cerámica de vidrio que contiene metasilicato de litio como fase principal presenta una resistencia reducida en comparación con la de una cerámica de vidrio que sólo contiene una fase de disilicato de litio.

Por tanto, los materiales de la técnica anterior muestran un par de deficiencias. Por tanto, un objeto de la presente invención es eliminar estas desventajas y en particular proporcionar un material que, sobre todo, pueda conformarse fácilmente mediante procedimientos de fresado y desbarbado asistidos por ordenador y pueda convertirse posteriormente en productos dentales de alta resistencia que también presenten una alta durabilidad química y excelentes propiedades ópticas y exhiban una contracción drásticamente reducida durante dicha conversión final.

La invención también se refiere a procedimientos para la preparación de una restauración dental según las reivindicaciones 9 a 12 y a la utilización de una pieza en bruto de silicato de litio según las reivindicaciones 1 a 8.

Se ha mostrado sorprendentemente que utilizando un vidrio de partida de una composición muy específica y un procedimiento específico es posible proporcionar la cerámica de vidrio según la invención que presenta metasilicato de litio (Li_2SiO_3) metaestable como fase cristalina principal en vez de disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Esta cerámica de vidrio de metasilicato de litio presenta una baja resistencia y tenacidad y, por tanto, puede mecanizarse fácilmente para dar la conformación incluso de restauraciones dentales complicadas, pero después de tal mecanizado puede convertirse, mediante un tratamiento térmico, en un producto de cerámica de vidrio de disilicato de litio con excepcionales propiedades mecánicas, excelentes propiedades ópticas y muy buena estabilidad química, experimentando de ese modo sólo una contracción muy limitada.

El material cerámico de vidrio de silicato de litio puede comprender los siguientes componentes:

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
SiO_2	64.0 - 73.0
Li_2O	13.0 - 17.0
K_2O	2.0 - 5.0
Al_2O_3	0.5 - 5.0
P_2O_5	2.0 - 5.0

y comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal.

Se prefiere que el material de silicato de litio comprenda además los siguientes componentes adicionales independientemente entre sí

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
ZnO	0.5 - 6.0, preferentemente 2.0 - 6.0
Na_2O	0.0 - 2.0
$\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$	0.0 - 7.0, preferentemente 0.0 - 5.0
ZrO_2	0.0 - 2.0
Óxidos metálicos colorantes y fluorescentes	0.5 - 7.5,

siendo $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en CaO, BaO, SrO y MgO.

Se prefiere particularmente un material de silicato de litio que comprenda los siguientes componentes, independientemente entre sí, en las siguientes cantidades:

Componente	% en peso
SiO ₂	65.0 - 70.0
Li ₂ O	14.0 - 16.0
K ₂ O	2.0 - 5.0
Al ₂ O ₃	1.0 - 5.0
P ₂ O ₅	2.0 - 5.0
ZnO	2.0 - 6.0
Na ₂ O	0.1 - 2.0
Me ^{II} O	0.1 - 7.0, preferiblemente 0.1 - 5.0
ZrO ₂	0.1 - 2.0
Óxidos metálicos colorantes y fluorescentes	0.5 - 3.5,

siendo Me^{II}O uno o más elementos seleccionados de entre el grupo que consiste en CaO, BaO, SrO y MgO, y

5 siendo preferentemente el metal seleccionado de entre uno o más óxidos metálicos colorantes y fluorescentes del grupo que consiste en Ta, Tb, Y, La, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe y Mn.

La expresión "...independientemente entre sí ..." significa que se elige por lo menos una de las cantidades preferidas y que, por tanto, no es necesario que todos los componentes estén presentes en las cantidades preferidas.

10 Como componentes colorantes o componentes fluorescentes pueden utilizarse, por ejemplo, óxidos de elementos del bloque f, es decir la lista de metales facilitada anteriormente no ha de considerarse definitiva. Los componentes colorantes o fluorescentes garantizan que el color del producto dental final coincida con el del material del diente natural del paciente en cuestión.

15 En la composición anterior el P₂O₅ actúa como a agente de nucleación para los cristales de metasilicato de litio y se requiere una concentración de al menos el 2% en peso para la nucleación necesaria. En vez de P₂O₅ también son posibles otros agentes de nucleación, por ejemplo, compuestos de los elementos Pt, Ag, Cu y W.

20 Además de los componentes mencionados anteriormente, la cerámica de vidrio puede comprender además componentes adicionales para potenciar la elaborabilidad técnica del vidrio. Por tanto, tales componentes adicionales pueden ser en particular compuestos tales como B₂O₃ y F que ascienden en general a del 0 al 5.0% en peso.

25 Se prefiere particularmente un material de silicato de litio tal como se describió anteriormente que comprenda del 67.0 al 70.0% en peso de SiO₂.

30 Se ha mostrado sorprendentemente que debe estar presente una parte de volumen específica de metasilicato de litio para lograr propiedades de procesamiento excelentes. Por tanto, se prefiere además que la fase cristalina de metasilicato de litio forme del 20 al 50% en volumen y en particular del 30 al 40% en volumen del material de silicato de litio. Una parte de este tipo del volumen conduce a que los cristales estén presentes más bien alejados entre sí y, por tanto, evita una resistencia demasiado alta del material de silicato de litio.

35 Los cristales de metasilicato de litio presentan forma preferiblemente lamelar o de laminilla. Esto conduce a una mecanizabilidad muy buena del material de silicato de litio sin utilizar una energía alta y sin rotura incontrolada. Este último aspecto de rotura incontrolada se conoce, por ejemplo, a partir de vidrios que son generalmente inadecuados para el mecanizado. Se supone que la morfología preferida de los cristales de metasilicato de litio también es responsable de la resistencia sorprendentemente alta de los bordes de productos, por ejemplo, pueden realizarse restauraciones dentales complicadas a partir del material de silicato de litio según la invención.

40 El material de silicato de litio está en forma de una pieza en bruto. La pieza en bruto adopta habitualmente la forma de un cilindro pequeño o un bloque rectangular. La forma exacta depende del aparato específico utilizado para el mecanizado asistido por ordenador deseado de la pieza en bruto.

45 Después del mecanizado, el material de silicato de litio según la invención presenta preferentemente la conformación de una restauración dental, tal como una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria (del inlús, "onlay"), un puente, un pilar, un revestimiento, una carilla, una faceta, una corona, una corona parcial, un armazón o una cofia.

50 También se divulga un material de disilicato de litio que se forma en un procedimiento que incluye una etapa en la que se produce una fase que comprende principalmente metasilicato de litio cristalino, convirtiéndose el metasilicato de litio posteriormente en disilicato de litio.

55 También se divulga un producto dental realizado a partir de disilicato de litio, formándose dicho disilicato en un procedimiento que incluye una etapa en la que se produce una fase que comprende principalmente metasilicato

de litio cristalino, convirtiéndose el metasilicato de litio posteriormente en disilicato de litio.

Una pieza en bruto de material cerámico de vidrio de silicato de litio se prepara preferiblemente mediante un procedimiento que comprende:

- (a) producir una masa fundida de un vidrio de partida que contiene los componentes iniciales SiO_2 , Li_2O , K_2O , Al_2O_3 y P_2O_5 como componentes principales,
- (b) verter la masa fundida del vidrio de partida en un molde para formar una pieza en bruto de vidrio de partida y enfriar la pieza en bruto de vidrio hasta temperatura ambiente,
- (c) someter la pieza en bruto de vidrio de partida a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura para dar un producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para formar cristales de metasilicato de litio,
- (d) someter el producto de vidrio de la etapa (c) a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura que es mayor que la primera temperatura para obtener la pieza en bruto de silicato de litio con cristales de metasilicato de litio como fase cristalina principal.

Se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que el vidrio de partida de la etapa (a) comprende además ZnO , Na_2O , $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, ZrO_2 y óxidos metálicos colorantes y fluorescentes, siendo $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en CaO , BaO , SrO y MgO .

Se prefiere incluso más un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que el vidrio de partida de la etapa (a) comprende los siguientes componentes iniciales, independientemente entre sí, en las siguientes cantidades

Componente	% en peso
SiO_2	65.0 - 70.0
Li_2O	14.0 - 16.0
K_2O	2.0 - 5.0
Al_2O_3	1.0 - 5.0
P_2O_5	2.0 - 5.0
ZnO	2.0 - 6.0
Na_2O	0.1 - 2.0
$\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$	0.1 - 7.0, preferiblemente 0.1 - 5.0
ZrO_2	0.1 - 2.0
Óxidos metálicos colorantes y fluorescentes	0.5 - 3.5,

siendo $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ uno o más elementos seleccionados de entre el grupo que consiste en CaO , BaO , SrO y MgO y

siendo preferentemente el/los metal(es) seleccionado de entre uno o más óxidos metálicos colorantes y fluorescentes de entre el grupo que consiste en Ta, Tb, Y, La, Er, Pr, Ce, Ti, V, Fe y Mn.

En la etapa (a), se produce una masa fundida de un vidrio de partida que contiene los componentes de la cerámica de vidrio. Con este propósito se prepara una mezcla correspondiente de materiales de partida adecuados, tales como carbonatos, óxidos y fosfatos, y se calienta hasta temperaturas de, en particular, de 1300 a 1600°C, durante de 2 a 10 horas. Con el fin de obtener un grado particularmente alto de homogeneidad, la masa fundida de vidrio obtenida puede verterse en agua para formar gránulos de vidrio y los gránulos de vidrio obtenidos se funden de nuevo.

En la etapa (b), la masa fundida del vidrio de partida se vierte en un molde correspondiente, por ejemplo, un molde de acero, y se enfría hasta temperatura ambiente para dar un producto de vidrio.

El enfriamiento se lleva a cabo preferentemente de manera controlada para permitir una relajación del vidrio y para impedir tensiones en la estructura asociadas con cambios rápidos de temperatura. Por regla general, la masa fundida se vierte, por tanto, en moldes precalentados, por ejemplo, de una temperatura de aproximadamente 400°C. Posteriormente, el producto puede enfriarse lentamente en un horno hasta temperatura ambiente.

En la etapa (c) el producto de vidrio de partida se somete a un primer tratamiento térmico a una primera temperatura para provocar la formación de núcleos para cristales de metasilicato de litio. Preferentemente, este primer tratamiento térmico implica un calentamiento del producto de vidrio durante un periodo de 5 minutos a 1 hora a una primera temperatura de 450 a 550°C. En algunos casos es conveniente combinar la etapa b) y la etapa c) con el fin de relajar el artículo de vidrio y someter a nucleación los cristales de metasilicato de litio en un único tratamiento térmico, por tanto, se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que la etapa (c) se reemplaza modificando la etapa (b) de tal manera que durante el procedimiento de enfriamiento se mantiene

una temperatura de aproximadamente 450 a 550°C durante un periodo de aproximadamente 5 minutos a 50 minutos para producir el producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para la formación de los cristales de metasilicato de litio durante etapa (b).

- 5 También se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que en la etapa (c) el primer tratamiento térmico comprende calentar la pieza en bruto de vidrio de partida hasta una temperatura de aproximadamente 450 a 550°C durante un periodo de aproximadamente 5 minutos a 1 hora.

Posteriormente, el producto de vidrio que comprende los núcleos deseados se enfría hasta temperatura ambiente.

- 10 En la etapa posterior (d), el producto de vidrio que presenta los núcleos deseados de Li_2SiO_3 se somete a un segundo tratamiento térmico a una segunda temperatura que es mayor que la primera temperatura. Este segundo tratamiento térmico da como resultado la formación deseada de cristales de metasilicato de litio como fase cristalina predominante y preferiblemente como única fase cristalina y, por tanto, da la cerámica de vidrio de metasilicato de litio según la invención. Preferiblemente, este segundo tratamiento térmico de la etapa (d) comprende calentar el producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para la formación de cristales de silicato de litio hasta una segunda temperatura de aproximadamente 600 a 700°C durante un periodo de aproximadamente 10 a 30 minutos.

- 20 El perfil de temperatura de principio de un procedimiento de este tipo se muestra a modo de ejemplo en la figura 1. Comenzando ya a partir de la masa fundida (1), es decir, al final de la etapa a), la temperatura disminuye para la relajación del producto en un intervalo de temperaturas de 500 a 450°C (2). La temperatura puede llevarse entonces hasta temperatura ambiente (línea continua), etapa b), y después llevarse hasta una temperatura de aproximadamente 450 a 550°C o puede mantenerse en el intervalo de temperaturas de 450 a 500°C (línea discontinua). En la región que se marca con (3), etapa c), se produce nucleación a una temperatura de 450 a 550°C y se ve afectada por el P_2O_5 . Entonces, el material de vidrio puede calentarse directamente hasta una temperatura en el intervalo de 600 a 700°C y mantenerse a dicha temperatura (4), tiempo durante el cual se forma metasilicato de litio, etapa d). Posteriormente, el material puede enfriarse (línea continua) hasta, por ejemplo, aproximadamente temperatura ambiente para el rectificado, el fresado o el procesamiento por CAD-CAM y puede llevarse después hasta una temperatura de aproximadamente 700 a 950°C o puede llevarse directamente hasta de 700 a 950°C (línea discontinua), temperatura (5) a la que se produce la segunda cristalización, formando el disilicato de litio y a la que puede efectuarse un tratamiento térmico o prensado en caliente adicional.

- Dependiendo de la composición específica de un vidrio de partida seleccionado, es posible que el experto en la materia, por medio de análisis de difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido (DSC), determine las condiciones adecuadas en las etapas (c) y (d) para dar como resultados materiales que presentan la morfología y el tamaño deseados de los cristales de metasilicato de litio. Para ilustrar adicionalmente este procedimiento, las figuras 2 a 5 junto con las tablas I y II en la sección de ejemplos indican cómo se obtuvieron los datos relevantes para el ejemplo 13 utilizando dichas mediciones y, por tanto, pueden obtenerse en general. Además, estos análisis también permiten la identificación de condiciones que evitan o limitan la formación de otras fases cristalinas no deseables, tales como del disilicato de litio de alta resistencia, o de cristobalita y fosfato de litio.

- A continuación de la etapa (d), se prefiere conformar la cerámica de vidrio obtenida. Esto se efectúa preferiblemente mediante la etapa (e), en la que la cerámica de vidrio de metasilicato de litio se mecaniza para dar un producto de cerámica de vidrio de la conformación deseada, en particular la conformación de una restauración dental. El mecanizado se lleva a cabo preferentemente mediante desbarbado o fresado. Se prefiere además que el mecanizado se controle por un ordenador, en particular utilizando dispositivos de fresado basado en CAD/CAM. Esto permite un denominado tratamiento en el consultorio del paciente por parte del dentista.

- Una ventaja particular de la cerámica de vidrio es que puede conformarse mediante mecanizado sin el desgaste indebido de las herramientas observado con los materiales tenaces y de alta resistencia de la técnica anterior. Esto se muestra en particular por la fácil posibilidad de pulir y desbarbar las cerámicas de vidrio según la invención. Por tanto, tales procedimientos de pulido y desbarbado requieren menos energía y menos tiempo para preparar un producto aceptable que presenta la forma de restauraciones dentales incluso muy complicadas.

- 55 Pueden producirse restauraciones dentales de disilicato de litio de muchas maneras diferentes. Los protésicos dentales utilizan habitualmente la técnica de CAD/CAM y de prensado en caliente. Los dentistas pueden utilizar un método de CAD/CAM (Cerec 2®, Cerec 3®) para producir en el consultorio una restauración de disilicato de litio totalmente de cerámica. El resultado final es siempre una restauración dental con disilicato de litio como fase cristalina principal. Con este propósito, la pieza en bruto puede ser una cerámica de vidrio de metasilicato de litio. Por tanto, la cerámica de vidrio puede procesarse de ambas maneras, mediante CAD/CAM o mediante prensado en caliente, lo que es muy ventajoso para el usuario.

- 60 También es posible utilizar con estos propósitos un vidrio de silicato de litio correspondiente que comprende núcleos adecuados para la formación de cristales de metasilicato de litio. Este vidrio es un precursor de la cerámica de vidrio de metasilicato de litio de la invención. Este vidrio puede obtenerse mediante el procedimiento anterior en la etapa (c).

Para fabricar una restauración dental mediante la técnica de prensado en caliente, un lingote de vidrio de silicato de litio que presenta núcleos para metasilicato de litio se somete a un tratamiento térmico de aproximadamente 700 a 1200°C para convertirlo a un estado viscoso. El tratamiento térmico se llevará a cabo en un horno especial (EP 500®, EP 600®, Ivoclar Vivadent AG). El lingote se embute en un material de envoltura especial. Durante el tratamiento térmico el lingote se cristalizará. La fase de cristal principal es entonces disilicato de litio. La cerámica de vidrio viscosa fluye a una presión de 1 a 4 MPa al interior de la cavidad del material de envoltura para obtener la conformación deseada de la restauración dental. Después de enfriar el molde de envoltura hasta temperatura ambiente la restauración de disilicato de litio puede liberarse mediante chorro de arena. El armazón puede recubrirse adicionalmente con un vidrio o una cerámica de vidrio mediante la técnica de prensado en caliente o sinterización para conseguir la restauración dental finalizada con una estética natural.

Un lingote que comprende la cerámica de vidrio de silicato de litio se somete a un tratamiento térmico de aproximadamente 700 a 1200°C para convertirlo a un estado viscoso. El tratamiento térmico se llevará a cabo en un horno especial (EP 500®, EP 600®, Ivoclar Vivadent AG). El lingote de cerámica de vidrio se embute en un material de envoltura especial. Durante el tratamiento térmico la cerámica de vidrio se cristalizará adicionalmente. La fase de cristal principal es entonces disilicato de litio. La cerámica de vidrio viscosa fluye a una presión de 1 a 4 MPa al interior de la cavidad del material de envoltura para obtener la conformación deseada de la restauración dental. Después de enfriar el molde de envoltura hasta temperatura ambiente la restauración de disilicato de litio puede liberarse mediante chorro de arena. El armazón puede recubrirse adicionalmente con un vidrio o una cerámica de vidrio mediante la técnica de prensado en caliente o sinterización para conseguir la restauración dental finalizada con una estética natural.

Para fabricar una restauración dental mediante la técnica de CAD/CAM los bloques de metasilicato de litio con disilicato de litio como posible fase cristalina menor que presentan una resistencia de aproximadamente 80 a 150 MPa pueden mecanizarse fácilmente en una unidad de CAM como Cerec 2® o Cerec 3® (Sirona, Alemania). También son adecuadas máquinas de fresado más grandes tales como DCS precimill® (DCS, Suiza). Por tanto, el bloque se sitúa en la cámara de rectificado mediante un soporte fijo o integrado. La construcción por CAD de la restauración dental se realiza mediante un procedimiento de barrido o una cámara óptica en combinación con una herramienta de software. El procedimiento de fresado necesita de 10 a 15 minutos para una unidad. Las unidades de fresado de copia tales como Celay® (Celay, Suiza) también son adecuadas para mecanizar los bloques. En primer lugar, se fabrica en cera dura una copia 1:1 de la restauración deseada. El modelo de cera se barre entonces mecánicamente y se transmite mecánicamente 1:1 a la herramienta de rectificado. Por tanto, el procedimiento de rectificado no se controla por un ordenador. La restauración dental fresada ha de someterse a un tratamiento térmico para conseguir la cerámica de vidrio de disilicato de litio deseada con alta resistencia y un color como el del diente. El tratamiento térmico se lleva a cabo en el intervalo de 700 a 900°C durante un periodo de aproximadamente 5 a 30 minutos. El armazón puede recubrirse adicionalmente con un vidrio o una cerámica de vidrio mediante la técnica de prensado en caliente o sinterización para conseguir la restauración dental finalizada con una estética natural.

Los bloques con disilicato de litio como fase cristalina principal sólo pueden rectificarse en una máquina de fresado grande tal como DCS precimill® (DCS, Suiza) debido a la alta resistencia y tenacidad de la cerámica de vidrio. Por tanto, el bloque se sitúa en la cámara de rectificado mediante un soporte de metal fijo. La construcción por CAD de la restauración dental se realiza mediante un procedimiento de barrido en combinación con una herramienta de software. Puede llevarse a cabo un tratamiento térmico adicional en el intervalo de 700 a 900°C con el fin de cerrar defectos superficiales que provocó el procedimiento de rectificado. El armazón puede recubrirse adicionalmente con un vidrio o una cerámica de vidrio mediante la técnica de prensado en caliente o sinterización para conseguir la restauración dental finalizada con una estética natural.

Se ha mostrado además que la cerámica de vidrio de metasilicato de litio fácilmente mecanizable puede convertirse en un producto de cerámica de vidrio de disilicato de litio mediante un tratamiento térmico adicional. La cerámica de vidrio de disilicato de litio obtenida no sólo presenta excelentes propiedades mecánicas, tales como una alta resistencia, sino que también muestra otras propiedades requeridas para un material para restauraciones dentales.

Por tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para preparar un producto de cerámica de vidrio de disilicato de litio, que puede comprender:

- (f) someter la cerámica de vidrio de metasilicato de litio según la invención a un tercer tratamiento térmico para convertir cristales de metasilicato de litio en cristales de disilicato de litio.

En esta etapa (f), se efectúa una conversión de los cristales de metasilicato de litio metaestables en cristales de disilicato de litio. Preferentemente, este tercer tratamiento térmico implica una conversión completa en cristales de disilicato de litio y se lleva a cabo preferiblemente mediante calentamiento a de 700 a 950°C durante de 5 a 30 minutos. Las condiciones adecuadas para una cerámica de vidrio dada pueden determinarse llevando a cabo análisis de XRD a diferentes temperaturas.

También se encontró que la conversión en una cerámica de vidrio de disilicato de litio se asocia con sólo una contracción lineal muy pequeña de aproximadamente sólo el 0.2 al 0.3%, lo que es casi insignificante en comparación con una contracción lineal de hasta el 30% cuando se sinterizan cerámicas.

- 5 Se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que la pieza en bruto de silicato de litio presenta una resistencia biaxial de al menos 90 MPa y una tenacidad a la fractura de al menos 0.8 MPam^{0.5}.

10 También se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que la pieza en bruto de vidrio de partida de la etapa (b), el producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para formar metasilicato de litio de la etapa (c) o la pieza en bruto de silicato de litio con metasilicato de litio como fase cristalina principal de la etapa (d) se conforma para obtener una geometría deseada mediante mecanizado o mediante prensado en caliente para formar un producto de silicato de litio conformado.

15 Se prefiere más un procedimiento de este tipo, en el que la pieza en bruto de silicato de litio conformada es una restauración dental y se prefiere incluso más un procedimiento en el que la restauración dental es una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria, un puente, un pilar, un revestimiento, una carilla, una faceta, una corona, una corona parcial, un armazón o una cofia.

20 Se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que el mecanizado se realiza mediante rectificado o fresado, por lo que se prefiere incluso más un procedimiento en el que el mecanizado se controla por un ordenador.

25 Un procedimiento tal como se describió anteriormente puede comprender además someter el producto de silicato de litio conformado a un tercer tratamiento térmico a una tercera temperatura de aproximadamente 700 a 950°C durante un periodo de aproximadamente 5 a 30 minutos y dicho procedimiento se prefiere particularmente cuando el producto de silicato de litio sometido al tercer tratamiento térmico comprende metasilicato de litio como fase cristalina principal, y en el que el tercer tratamiento térmico convierte los cristales de metasilicato de litio en cristales de disilicato de litio como fase cristalina principal de la restauración dental.

30 También se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente en el que el producto de silicato de litio sometido al tercer tratamiento térmico comprende el producto de vidrio que contiene núcleos adecuados para formar cristales de metasilicato de litio, y en el que se cristalizan cristales de disilicato de litio directamente a partir de los núcleos adecuados para formar cristales de metasilicato de litio.

35 También se prefiere un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que la contracción que se produce durante el tercer tratamiento térmico es menor del 0.5%, preferiblemente menor del 0.3%, en volumen.

40 También es un objeto de la invención un procedimiento tal como se describió anteriormente que comprende la conformación de un material de silicato de litio para dar la geometría deseada mediante prensado en caliente para producir la restauración dental, prefiriéndose un procedimiento para fabricar una restauración dental tal como se describió anteriormente, en el que el prensado en caliente comprende someter el material de silicato de litio a un tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 500 a 1200°C para convertir el material de silicato de litio a un estado viscoso y prensar el material de silicato de litio viscoso a una presión de aproximadamente 1 a 4 MPa en un molde o color para obtener la restauración dental con una geometría deseada.

45 Se prefiere más un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que el material de silicato de litio sometido al tratamiento térmico y al prensado comprende cristales de metasilicato de litio que se convierten en cristales de disilicato de litio durante el tratamiento térmico y el prensado.

50 Una forma de realización adicional preferida de la presente invención se forma mediante un procedimiento tal como se describió anteriormente que comprende un aumento de la resistencia y la tenacidad a la fractura del material de silicato de litio.

55 Se prefiere un procedimiento para la fabricación de una restauración dental tal como se describió anteriormente, en el que la restauración dental presenta una resistencia biaxial de al menos 250 MPa y una tenacidad a la fractura de al menos 1.5 MPam^{0.5}.

60 Se prefiere un procedimiento para la fabricación de una restauración dental tal como se describió anteriormente, que comprende además acabar la restauración dental para obtener un aspecto natural.

Lo mismo es cierto para un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que la etapa de acabado comprende aplicar un recubrimiento a la restauración dental mediante la disposición en capas con materiales pulverizados o mediante el prensado en caliente de un material de recubrimiento sobre la restauración dental no acabada.

65 Se prefiere incluso más un procedimiento tal como se describió anteriormente, en el que el tercer tratamiento

térmico se produce durante una cocción de los materiales de disposición en capas o el prensado en caliente del material de recubrimiento sobre la restauración dental no acabada.

5 Por tanto, se obtiene finalmente un producto que presenta todas las propiedades mecánicas, ópticas y de estabilidad beneficiosas que hacen que las cerámicas de disilicato de litio sean atractivas para su utilización como materiales de restauración dental. Sin embargo, estas propiedades se logran sin las desventajas de los materiales convencionales cuando se conforman utilizando un procedimiento basado en CAD/CAM, en particular el desgaste indebido de las herramientas de fresado y desbarbado.

10 Por consiguiente, también se divulga un producto de cerámica de vidrio de disilicato de litio que puede obtenerse mediante el procedimiento anterior para su preparación y presenta disilicato de litio como fase cristalina principal. Preferentemente, el producto de cerámica de vidrio de disilicato de litio está en forma de una restauración dental. Se prefiere además que en la cerámica de vidrio de disilicato de litio los cristales de disilicato de litio formen del 60 al 80% en volumen de la cerámica de vidrio.

15 La conversión de la cerámica de vidrio de metasilicato de litio en un producto de cerámica de vidrio de disilicato de litio se asocia con un aumento sorprendentemente alto de la resistencia en un factor de hasta aproximadamente 4. Normalmente, la cerámica de vidrio de metasilicato de litio de la invención presenta una resistencia de aproximadamente 100 MPa, y la conversión conduce a una cerámica de vidrio de disilicato de litio que presenta una resistencia de más de 400 MPa (medida como resistencia biaxial).

20 La invención también se refiere a la utilización de una pieza en bruto de silicato de litio tal como se describió anteriormente, para la fabricación de una restauración dental, en la que el soporte se articula y se conecta con la pieza en bruto.

25 Una pieza en bruto de silicato de litio tal como se describió anteriormente, en la que el soporte es de un material diferente del de la pieza en bruto, forma una realización de la invención.

30 Una pieza en bruto de material de silicato de litio tal como se describió anteriormente, en la que el soporte se realiza a partir de una aleación, a partir de un metal, a partir de una cerámica de vidrio o a partir de una cerámica, forma una realización preferida de la invención.

35 Una pieza en bruto de silicato de litio tal como se describió anteriormente, en la que el soporte se realiza a partir del mismo material que la pieza en bruto y forma una sola pieza con la pieza en bruto, es otra forma de realización de la invención.

Una pieza en bruto de silicato de litio tal como se describió anteriormente, en la que la pieza en bruto lleva información marcada, es otra realización preferida.

40 Lo mismo es cierto para una pieza en bruto de silicato de litio tal como se describió anteriormente, en la que la información en la pieza en bruto comprende el material, el tamaño y el tipo de la conformación que va a mecanizarse a partir de la pieza en bruto.

45 La invención se explica con más detalle a continuación basándose en los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 18 (invención), 19 a 20 (comparación)

50 Un total de 18 productos diferentes de cerámica de vidrio de metasilicato de litio según la invención, así como dos cerámicas para su comparación con las composiciones químicas indicadas en la tabla III se prepararon llevando a cabo las etapas (a) a (d) del procedimiento descrito anteriormente y se convirtieron finalmente en productos de cerámica de vidrio de disilicato de litio mediante la etapa (e) del procedimiento descrito anteriormente:

55 Con este propósito, se fundieron muestras de los vidrios de partida correspondientes en un crisol de platino-rodio a una temperatura de 1500°C y durante un periodo de 3 horas (a).

60 Las masas fundidas de vidrio obtenidas se vertieron entonces en moldes de acero que se precalentaron a 300°C. Después de 1 minuto las piezas en bruto de vidrio se transfirieron a un horno que se precalentó a una temperatura de entre 450 y 550°C. Los valores exactos, KB T [°C] y KB t [min.], se facilitan para cada muestra en la tabla III. Después de este procedimiento de relajación y nucleación (b y e), se permitió que los bloques se enfriaran hasta temperatura ambiente. Las muestras sometidas a nucleación fueron homogéneas y transparentes.

65 Las piezas en bruto de vidrio, que contenían núcleos para la cristalización, se sometieron entonces a la etapa (d), es decir, al segundo tratamiento térmico, para cristalizar el metasilicato de litio, lo que significa que las piezas en bruto de vidrio se expusieron a una temperatura de aproximadamente 650°C durante un periodo de

aproximadamente 20 minutos, excepto el ejemplo 3, que se cristalizó a 600°C.

El transcurso de la cristalización se investigó mediante medición por DSC y las fases de cristal resultantes se analizaron mediante XRD para identificar las condiciones ideales para este tratamiento térmico. Las “condiciones ideales” en el sentido de la presente invención están presentes en caso de que los dos picos de cristalización de la fase de metasilicato y de disilicato respectivamente difieran hasta tal punto que en el procedimiento de producción pueda implementarse una diferenciación clara, es decir, cuando se calienta una muestra a la primera temperatura de cristalización ha de asegurarse que cuando se alcanza la temperatura deseada dentro de la muestra la temperatura en las regiones exteriores de la muestra no alcance la segunda temperatura de cristalización, es decir, cuanto mayor sea la diferencia de temperatura de las temperaturas de cristalización primera y segunda mayor puede ser la masa de la muestra.

Para ilustrar adicionalmente el procedimiento, la figura 2 muestra una representación gráfica de DSC de uno de los ejemplos, el ejemplo 13, una muestra de vidrio enfriado bruscamente y pulverizado, que se calentó con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. La cristalización del metasilicato de litio (1), la cristalización del disilicato de litio (2) así como la temperatura de transición vítrea (3) y el intervalo de temperaturas (4) para la primera cristalización pueden verse claramente a partir de dicha representación gráfica de DSC.

También se facilita un ejemplo para el análisis del desarrollo de fase mediante XRD a alta temperatura a partir del mismo ejemplo 13. Por tanto, la figura 3 muestra la medición de una muestra de vidrio masivo a una velocidad de calentamiento constante de 2 K/min. Puede reconocerse a partir de dicha medición que en este caso la cristalización del metasilicato de litio (1) se produce a una temperatura de 510°C y que en este caso la resolución del metasilicato de litio y la cristalización del disilicato de litio (2) se producen a una temperatura de 730°C.

La figura 4 representa un análisis de fase mediante XRD del ejemplo 13 después de una nucleación a 500°C durante 7 min y una primera cristalización a 650°C y durante 20 min.

Los datos correspondientes se resumen en la tabla I:

Tabla I:

1 Espaciado d en 0.1 nm de barrido	2 Espaciado d en 0.1 nm de patrón	3 Índice
4.628	4.690	LS 020
3.296	3.301	LS 111
	2.708	LS 130
2.685	2.700	LS 200
2.355	2.342	LS 131
2.333	2.331	LS 002

La figura 5 muestra una micrografía de MEB, electrones retrodispersados, del mismo ejemplo que presenta la misma historia térmica, atacándose la superficie con un 1% de HF durante 8 s. Pueden verse claramente orificios que muestran anteriores cristales de metasilicato de litio.

Los bloques resultantes estaban listos ahora para la etapa (e), lo que significa conformar la cerámica de vidrio de metasilicato de litio para dar la conformación deseada, o bien cortándola con sierra, o bien fresándola en una máquina de fresado de CAD-CAM (es decir, CEREC 3®). Las piezas en bruto de cerámica de vidrio de metasilicato de litio obtenidas se analizaron para determinar su mecanizabilidad y su resistencia de los bordes. Se cortaron 10 discos a partir de una varilla de 12 mm de diámetro para mediciones de resistencia biaxial. Los resultados de estos análisis se facilitan en la tabla IV. Se prepararon diez discos más y se sometieron a un tercer tratamiento térmico (f).

En caso de que las piezas en bruto contengan óxidos colorantes y fluorescentes los bloques en el estado del metasilicato parecen presentar un color rojizo o azulado. Este efecto desaparece cuando se forma la fase de disilicato y las piezas en bruto se vuelven del color que se desea.

Finalmente, las piezas en bruto de cerámica de vidrio de metasilicato de litio se sometieron a una segunda cristalización, etapa (f), a 850°C durante 10 min, excepto el ejemplo 3 que se cristalizó a 830°C, es decir, el tercer tratamiento térmico que se realiza en general a temperaturas de 700 a 950°C, preferiblemente de 820 a 880°C y durante un periodo de 5 a 30 minutos, preferiblemente de 5 a 20 minutos, para convertir el metasilicato de litio en disilicato de litio.

Los productos obtenidos se analizaron para determinar sus fases de cristal. Para ilustrar adicionalmente el procedimiento el análisis de fase para el ejemplo 13 después de la nucleación a 500°C durante 7 min, la primera

cristalización a 650°C durante 20 min y la segunda cristalización a 850°C durante 10 se muestra en la figura 6. Los datos correspondientes se resumen en la tabla II.

Tabla II:

1 Espaciado d en 0.1 nm de barrido	2 Espaciado d en 0.1 nm de patrón	3 Índice
5.369	5.420	LS2 110
3.986	3.978	LP 120
3.855	3.834	LP 101
3.714	3.737	LS2 130
3.629	3.655	LS2 040
3.562	3.581	LS2 111
2.929	2.930	LS2 131
2.901	2.908	LS2 200
2.379	2.388	LS2 002
2.346	2.35	LS2 221
2.283	2.29	LS2 151
2.050	2.054	LS2 241

La figura 7 muestra una micrografía de MEB, electrones retrodispersados, del mismo ejemplo que presenta la misma historia térmica, atacándose la superficie con un 3% de HF durante 30 s, lo que conduce a que la fase vítrea se elimine por ataque y queden los cristales de disilicato de litio.

Además del análisis con respecto a las fases de cristal, las muestras también se analizaron con respecto a su resistencia biaxial y durabilidad química. Además, se evaluó su translucidez. Los resultados también se facilitan en la tabla IV.

En la tabla IV, las fases cristalinas detectadas se designan de la siguiente manera:

LS: metasilicato de litio
LS2: disilicato de litio
LP: fosfato de litio,

señalándose en negrita la fase principal.

Para obtener información acerca de la mecanizabilidad se realizaron ensayos en una Cerec® 3, utilizándose herramientas nuevas para cada ensayo. Un "minicubo de Lego®" sirvió como modelo que había de fresarse a partir de todas las composiciones que se sometieron a este ensayo y a partir de una cerámica de vidrio reforzado con leucita con el nombre de ProCAD® de Ivoclar Vivadent AG. La secuencia de funcionamiento fue la siguiente: en primer lugar, se fresó una pieza en bruto de ProCAD®, luego se fresó una pieza en bruto de la cerámica que iba a someterse a ensayo y después de eso se fresó de nuevo una pieza en bruto de ProCAD®. La mecanizabilidad resultó ser "muy buena" en este caso. El tiempo que se requirió para fresar la pieza en bruto de la cerámica que iba a someterse a ensayo fue inferior al 95% del tiempo que se requirió para fresar la pieza en bruto de ProCAD®. Los tiempos en el intervalo del 95 al 105% de dicho tiempo condujeron a la calificación "buena" para la mecanizabilidad, los tiempos en el intervalo del 105 al 115% a "aceptable" y los tiempos superiores al 115% a "deficiente". El tiempo medio requerido para el procedimiento de fresado fue de 14.0 minutos.

Para comparar la mecanizabilidad de las muestras de ensayo con otra cerámica de vidrio se preparó una pieza en bruto realizada según la composición dada a conocer en el documento DE 197 50 794 y se sometió al ensayo descrito anteriormente. Después de 15 minutos se abandonó el ensayo dado que sólo aproximadamente el 10% del volumen que iba a fresarse ya estaba fresado y las herramientas utilizadas para el fresado ya estaban desgastadas, algo que no pasó con ninguna de las muestras de ensayo.

La resistencia de los bordes se determinó de la siguiente manera:

Con una unidad de fresado (CEREC 3®) se fresaron piezas en bruto para dar como resultado minicubos de Lego. Con un cortador de diamantes cilíndrico de 1.6 mm se fresaron orificios ciegos. La calidad de dichos orificios ciegos se determinó comparando la zona de los bordes rotos con los de una muestra de referencia (ProCAD®). La relación de la zona de los bordes rotos con respecto a la zona del taladro ciego es una asignación para la resistencia de los bordes.

Se considera que la resistencia de los bordes es "muy buena" en caso de que la relación de dichas zonas sea menor que la de la referencia, se considera que es "buena" en caso de que las relaciones sean aproximadamente

iguales y se considera que es "aceptable" en caso de que la zona sea mayor del 110% de la muestra de referencia.

La durabilidad química se determinó según la norma ISO 6872, es decir, como pérdida de masa después de 16 h en un 4% de ácido acético a 80°C. "Buena" significa que la solubilidad según dicho método es inferior a 100 µg/cm².

La resistencia se midió como resistencia biaxial según la norma ISO 6872 o como resistencia a la flexión en 3 puntos según la norma EN 843-1:

Se colaron y se cristalizaron una vez barras de 12 mm diámetro. A partir de estas barras se serraron 20 discos con un grosor de 1,2 mm cada uno. 10 de estos discos se alisaron entonces y las superficies de los discos se pulieron utilizando papel de SiC de tamaño de grano 1000. Se midió la resistencia biaxial tal como se da a conocer en la norma ISO 6872. Los otros 10 discos se cristalizaron por segunda vez a de 800 a 900°C para dar la fase de disilicato de litio. Estas muestras solidificadas se alisaron en ambos lados y las superficies se pulieron utilizando papel de SiC de tamaño de grano 1000. La resistencia biaxial se midió entonces según la norma ISO 6872.

En comparación se midió la resistencia a la flexión en barras con dimensiones de 25 * 3.5 * 3.0 mm que se serraron a partir de un bloque de la cerámica de vidrio de metasilicato de litio. Estas barras se alisaron para dar como resultado barras que presentaban dimensiones de 25 * 2.5 * 2.0 mm, que se pulieron entonces utilizando papel de SiC de tamaño de grano 1000. Los bordes se biselaron además con papel de SiC de tamaño de grano 1000. La extensión fue de 20 mm. Los resultados son comparables a resultados de resistencia biaxial.

Además de esto, se determinó la tenacidad a la fractura aplicando una indentación de Vickers sobre una superficie pulida y midiendo el tamaño de los defectos que se originaron desde los bordes (método de fuerza de indentación, IF, por sus siglas en inglés). Este método es útil como método comparativo, pero no da como resultado valores absolutos. Para una comparación se realizaron mediciones en muestras de flexión sobre probeta entallada (SENB, SEVNB). Para las cerámicas de vidrio de disilicato de litio se obtuvieron valores de tenacidad a la fractura > 2 MPam^{0.5}.

En la tabla II se facilitan los valores para la resistencia biaxial y la tenacidad a la fractura de las muestras que presentaban la fase de disilicato, es decir las muestras que se cristalizaron dos veces. Además de eso, se facilitan cocientes que facilitan la razón de la resistencia biaxial del sistema de disilicato con respecto a la resistencia biaxial del sistema de metasilicato (factor de solidificación biaxial) o la razón de la tenacidad a la fractura del sistema de disilicato con respecto a la tenacidad a la fractura del sistema de metasilicato (factor de solidificación K1C).

La translucidez se determinó después de la segunda cristalización: se preparó una probeta para ensayos de 16 mm de diámetro y que presentaba un grosor de 2 mm y se pulió en ambos lados. El valor de contraste CR se determinó según la norma BS 5612 (norma británica) utilizando un colorímetro espectral (Minolta CM-3700d). La determinación del valor de contraste consistió en dos únicas mediciones. Por tanto, la probeta para ensayos que va a analizarse se coloca delante de un cuerpo de cerámica negro que presenta una reflexión del 4% como máximo y, en consecuencia, delante de un cuerpo de cerámica blanco que presenta una reflexión del 86% como mínimo, que se determinan entonces de manera colorimétrica. Utilizando probetas para ensayos altamente transparentes la reflexión/absorción la provoca principalmente el fondo de cerámica mientras que la reflexión la provoca la probeta para ensayos en caso de que se utilice un material opaco. La razón de la luz reflejada sobre fondo negro con respecto a la luz reflejada sobre fondo blanco es la cuantía para el valor de contraste, conduciendo una translucidez total a un valor de contraste de 0 y conduciendo una opacidad total a un valor de contraste de 1. Las muestras se clasificaron de la siguiente manera:

extraordinaria:	CR < 0.4
muy buena:	0.4 < CR < 0.5
buena:	0.5 < CR < 0.6
aceptable:	0.6 < CR < 0.8
opaca:	0.8 < CR

TABLA III

N.º de ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
KB T	500	490	520	500	500	500	500	500	500	500	520	500	500	500	500	500	500	500	500	500
KB t [°C]																				
KB t [min.]	10	30	5	30	10	10	10	10	10	10	10	10	7	7	7	10	20	10	10	30
% en peso																				
SiO ₂	69.3	73.0	64.0	68.1	70.1	69.0	68.6	69.9	68.6	68.8	70.0	65.7	67.4	68.4	65.0	70.0	70.0	67.8	68.3	67.7
K ₂ O	4.3	4.4	4.2	4.2	4.5	4.3	4.3	4.4	2.0	5.0	5.0	4.1	4.0	2.7	2.0	4.4	3.8	4.1	4.3	4.2
Na ₂ O									2.0				0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1		
SrO						2.0									2.0					
BaO			2.0				2.0								2.0					
CaO								2.0							1.0					
Li ₂ O	15.3	17.0	13.0	15.0	15.5	15.2	15.1	15.4	15.1	15.1	15.0	14.5	14.8	15.0	14.0	16.0	16.0	15.0	15.1	14.9
Al ₂ O ₃	1.1	1.1	4.0	5.0	1.1	1.1	1.1	1.1	3.0	1.1	1.1	1.1	1.1	3.0	4.1	1.8	1.1	1.1	0.0	0.0

N.º de ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
P ₂ O ₅	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	5.0	3.8	2.0	3.8	3.8	3.5	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
MgO	1.0	0.0	1.0	0.0	5.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	0.9	1.0	0.5	0.1	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
ZrO ₂										2.0		1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
ZnO	5.2	0.7	6.0	3.9	0.0	3.6	4.1	2.4	4.3	3.2	6.0	2.8	4.7	5.2	4.0	2.0	4.5	4.8	5.1	5.0
TiO ₂																		1.6		
V ₂ O ₅													0.2							
Fe ₂ O ₃																		0.2		
MnO ₂													0.2					0.5		
CeO ₂			2.0									0.5	2.0	1.0	0.4	1.0	0.4	0.5		
Y ₂ O ₃																			2.4	
La ₂ O ₃												0.5	0.3		1.0	0.1	0.1	0.3		3.4
Pr ₂ O ₃												1.0								
Ta ₂ O ₅												1.5								
Tb ₄ O ₇												1.5	0.5		0.5	0.5				
Er ₂ O ₃												1.0	0.3							
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

TABLA IV

N.º de ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
fases presentes después de la 1ª cristalización	LS	LS, LS2	LS	LS	LS, LS2	LS	LS	LS, LS2	LS	LS
fases presentes después de la 2ª cristalización	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP
resistencia biaxial después de la 2ª cristalización	359	424	250	314	324	472	426	404	356	319
factor de solidificación biaxial	3,0	2,4	2,5	3,4	2,4	3,5	3,5	2,3	3,2	2,7
K1C [MPm ^{0,5}] después de la 2ª cristalización	1,6	2,2	1,9	1,9	1,8	2,3	1,8	2,4	1,9	1,8
factor de solidificación K1C	1,8	1,7	2,6	2,5	1,6	2,4	2,0	1,9	1,9	1,8
tiempo de rectificado en comparación con ProCAD	93%	103%	95%	89%	98%	93%	94%	105%	94%	94%
mecanizabilidad	muy buena	buena	muy buena	muy buena	buena	muy buena	muy buena	buena	muy buena	muy buena
resistencia de los bordes	buena	muy buena	buena	buena	buena	buena	acep- table	buena	acep- table	buena
translucidez	muy buena	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	extra- ordinaria	n.m.	n.m.	acep- table	n.m.
durabilidad química (norma ISO 6872)	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena

N.º de ejemplo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
fases presentes después de la 1ª cristalización	LS, LS2	LS	LS	LS	LS	LS	LS	LS	LS2	LS2
fases presentes después de la 2ª cristalización	LS2, LP, LS	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP	LS2, LP
resistencia biaxial después de la 2ª cristalización	301	354	381	389	342	329	420	387	440	405
factor de solidificación biaxial K1C [MPm ^{0.5}] después de la 2ª cristalización	1,7	2,9	3,0	3,1	2,6	2,9	3,2	3,4	2,2	2,1
	2,1	2,0	1,9	2,0	1,8	1,7	2,1	1,9	1,8	1,9
	1,6	1,9	2,1	1,8	2,0	1,6	2,2	1,9	1,0	1,5
tiempo de rectificado en comparación con ProCAD	115%	98%	90%	91%	94%	100%	95%	94%	119%	129%
mecanizabilidad	aceptable	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	buena	buena	muy buena	deficiente	deficiente
resistencia de los bordes	buena	aceptable	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	buena	buena	buena
translucidez	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
durabilidad química (norma ISO 6872)	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena

Los datos en la tabla II muestran que las cerámicas de vidrio de metasilicato de litio combinan una mecanizabilidad muy buena y una alta resistencia de los bordes con la posibilidad fácil de convertirlas mediante un simple tratamiento térmico en cerámicas de vidrio de disilicato de litio que presentan una resistencia a la flexión muy alta así como una durabilidad química excelente y una buena translucidez, siendo todas ellas propiedades que hacen que sean muy atractivas como materiales útiles para la fabricación de restauraciones dentales.

En los siguientes algunos ejemplos se describen con más detalle:

Ejemplo 1:

El vidrio se fundió a una temperatura de 1500°C durante 3 horas y se vertió entonces en moldes de acero que se precalentaron a 300°C. Después de un minuto las barras de vidrio se transfirieron a un horno de enfriado y se enfriaron bruscamente a 500°C durante 10 minutos y luego se enfriaron hasta temperatura ambiente.

El vidrio era homogéneo y transparente.

A continuación, la barra de vidrio se sometió a una primera cristalización a 650°C durante un periodo de 20 minutos.

A partir de dicha barra ceramizada, se serraron discos a partir de una barra redonda, y se midió la resistencia biaxial. El contenido de la fase se analizó mediante XRD (difracción de rayos X). El metasilicato de litio fue la única fase que se detectó. La resistencia biaxial fue de 119 +/- 25 MPa.

También se midió el tiempo de fresado de los cuerpos de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue de un minuto menos que el de ProCAD®, que se utilizó como referencia.

La resistencia de los bordes fue buena.

Se sometieron 10 discos adicionales a una segunda cristalización a 850°C durante un periodo de 10 minutos y se midieron la resistencia biaxial y la tenacidad a la fractura.

La resistencia biaxial fue de 359 +/- 117 MPa, lo que tiene correlación con un factor de solidificación de 3.0.

La tenacidad a la fractura (IF) fue de 1.6 MPam^{0.5}.

La translucidez fue muy buena.

La estabilidad química según la norma ISO 6872 (un 4% de ácido acético, 80°C, 16 h) fue de 37 µg/cm².

Ejemplo 6:

Se produjeron barras de vidrio según el ejemplo 1. El vidrio era de nuevo homogéneo y transparente.

La primera cristalización se realizó a 650°C durante un periodo de 20 minutos.

Se determinó que el metasilicato de litio era la fase principal, estando presentes también trazas de disilicato de litio. La resistencia biaxial fue de 135 +/- 24 MPa.

Se midió de nuevo el tiempo de fresado de un cuerpo de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue de un minuto menos que el de ProCAD®, que se utilizó de nuevo como referencia.

La resistencia de los bordes fue muy buena.

Después de una segunda cristalización que se realizó según el ejemplo 1, la resistencia biaxial fue de 472 +/- 85 MPa, lo que tiene correlación con un factor de solidificación de 3.5.

La tenacidad a la fractura (IF) fue de 2.3 MPam^{0.5}.

La translucidez fue extraordinaria.

Ejemplo 9:

Se produjeron barras de vidrio según el ejemplo 1. El vidrio era de nuevo homogéneo y transparente.

La primera cristalización se realizó a 650°C durante un periodo de 20 minutos.

Se determinó que el metasilicato de litio era la única fase. La resistencia biaxial fue de 112 +/- 13 MPa.

Se midió de nuevo el tiempo de fresado de un cuerpo de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue de un minuto menos que el de ProCAD®, que se utilizó de nuevo como referencia.

5 La resistencia de los bordes fue buena.

Después de una segunda cristalización que se realizó según el ejemplo 1, la resistencia biaxial fue de 356 +/- 96 MPa, lo que tiene correlación con un factor de solidificación de 3.16.

10 La tenacidad a la fractura (IF) fue de 1.9 MPam^{0.5}.

La translucidez fue aceptable.

Ejemplo 20 (comparación):

15

Se produjeron barras de vidrio según el ejemplo 1. El vidrio era de nuevo homogéneo y transparente.

La primera cristalización se realizó a 650°C durante un periodo de 20 minutos.

20 Se determinó el disilicato de litio como fase principal y el metasilicato de litio sólo estaba presente en trazas. La resistencia biaxial fue de 194 +/- 35 MPa.

Se midió de nuevo el tiempo de fresado de un cuerpo de ensayo. El tiempo de fresado del cuerpo de ensayo fue de cuatro minutos más que el de ProCAD®, que se utilizó de nuevo como referencia.

25

La resistencia de los bordes fue deficiente.

Después de una segunda cristalización que se realizó según el ejemplo 1, la resistencia biaxial fue de 405 +/- 80 MPa, lo que tiene correlación con un factor de solidificación de 2.09.

30

La tenacidad a la fractura (IF) fue de 1.88 MPam^{0.5}.

La translucidez fue muy buena.

35 Este ejemplo hace que sea incluso más evidente que, en vista de los materiales cerámicos de vidrio según la invención, las propiedades adversas con respecto a la mecanizabilidad del material de la técnica anterior imposibilitan que el mismo se utilice en aplicaciones tales como se mencionó anteriormente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una pieza en bruto de silicato de litio con metasilicato de litio como fase cristalina principal para la fabricación de una restauración dental.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la pieza en bruto presenta un soporte para fijarla en una máquina.
3. Utilización según la reivindicación 2, en la que la pieza en bruto está articulada y conectada con el soporte.
- 10 4. Utilización según la reivindicación 2 o 3, en la que el soporte es de un material diferente del de la pieza en bruto.
- 15 5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el soporte está realizado a partir de una aleación, a partir de un metal, a partir de una cerámica de vidrio o a partir de una cerámica.
6. Utilización según la reivindicación 2 o 3, en la que el soporte está realizado a partir del mismo material que la pieza en bruto y forma una sola pieza con la pieza en bruto.
- 20 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que la pieza en bruto está marcada con información.
8. Utilización según la reivindicación 7, en la que la información en la pieza en bruto comprende el material, el tamaño y el tipo de conformación, que debe mecanizarse a partir de la pieza en bruto.
- 25 9. Procedimiento para preparar una restauración dental, procedimiento que comprende conformar una pieza en bruto de silicato de litio con metasilicato de litio como fase cristalina principal en una geometría deseada mediante el mecanizado o mediante el prensado en caliente para formar un producto de silicato de litio conformado.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la restauración dental es una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria, un puente, un pilar, un revestimiento, una carilla, una faceta, una corona, una corona parcial, un armazón o una cofia.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en la que el mecanizado se lleva a cabo mediante rectificado o fresado, preferentemente controlado por un ordenador.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende asimismo someter el producto de silicato de litio conformado a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 700 y 950°C durante un periodo de 5 a 30 minutos.

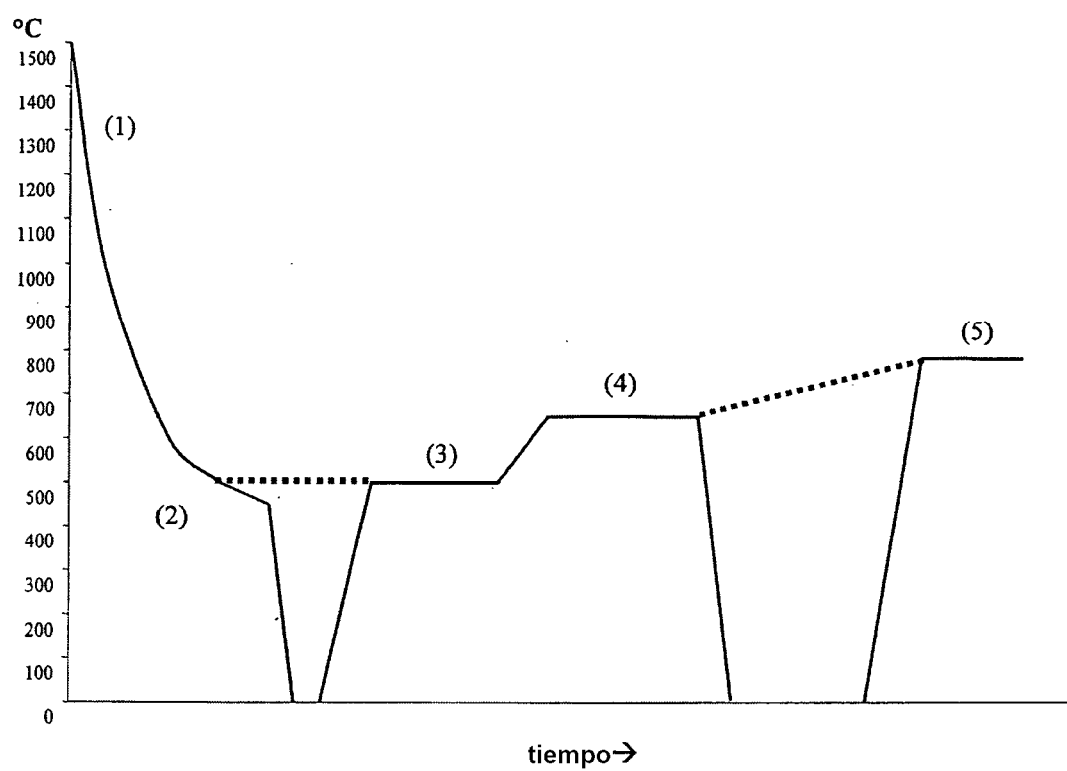


Figura 1

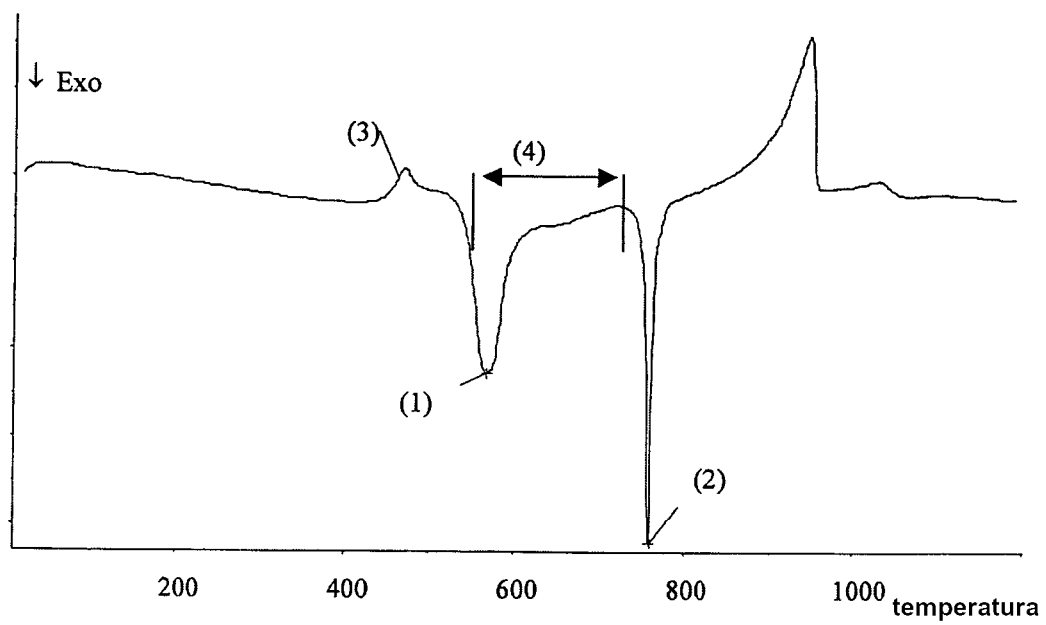


Figura 2

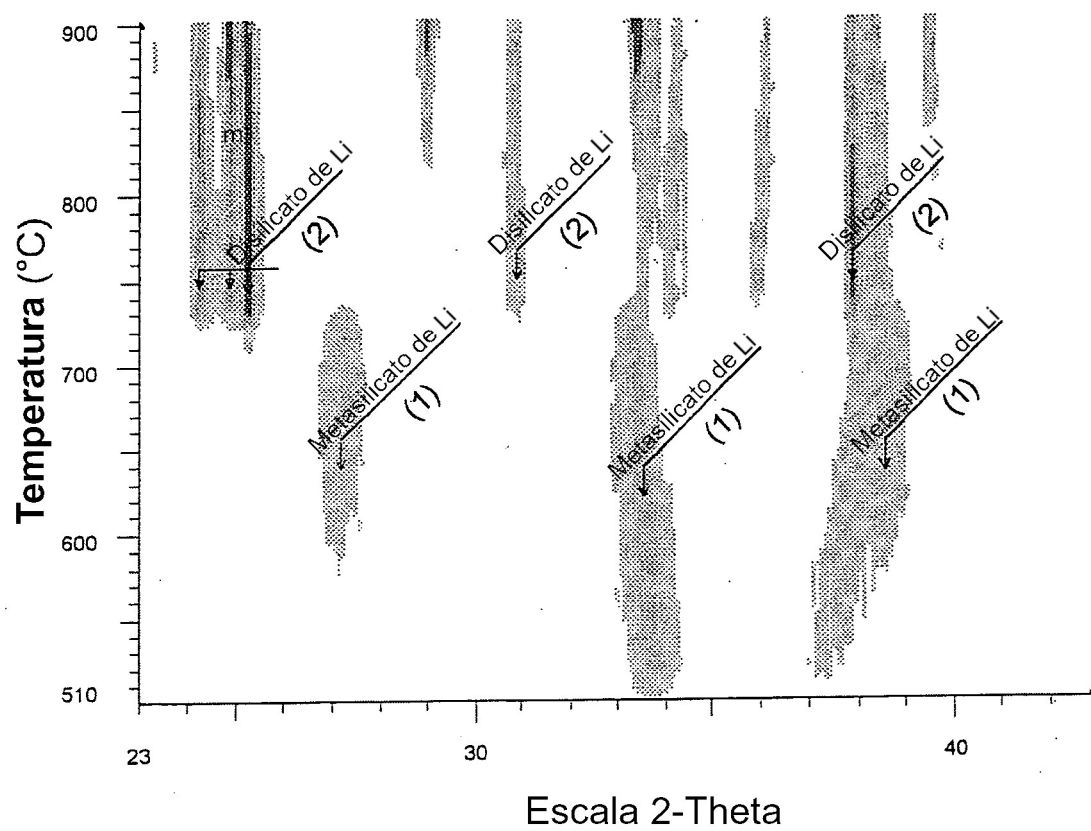


Figura 3

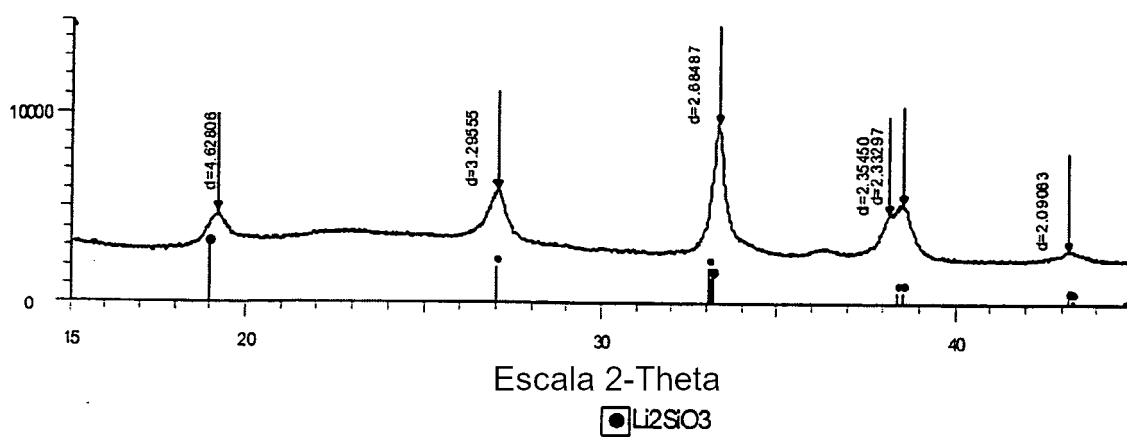


Figura 4

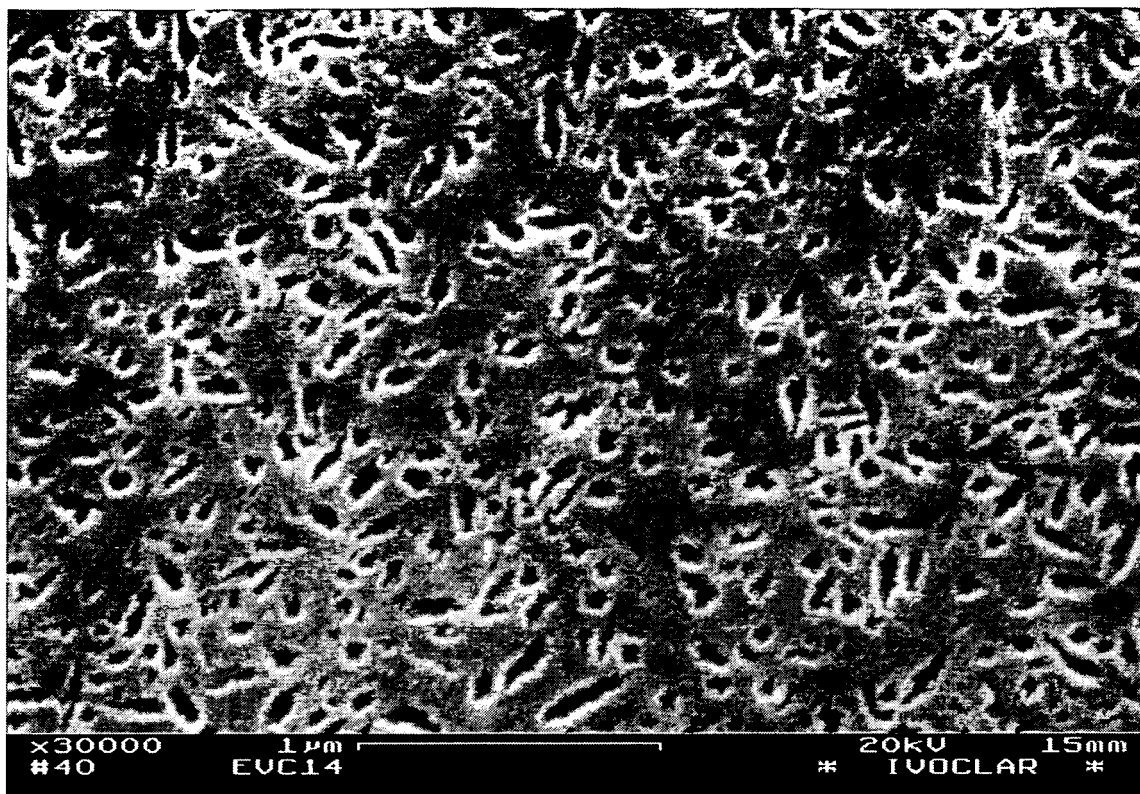


Figura 5

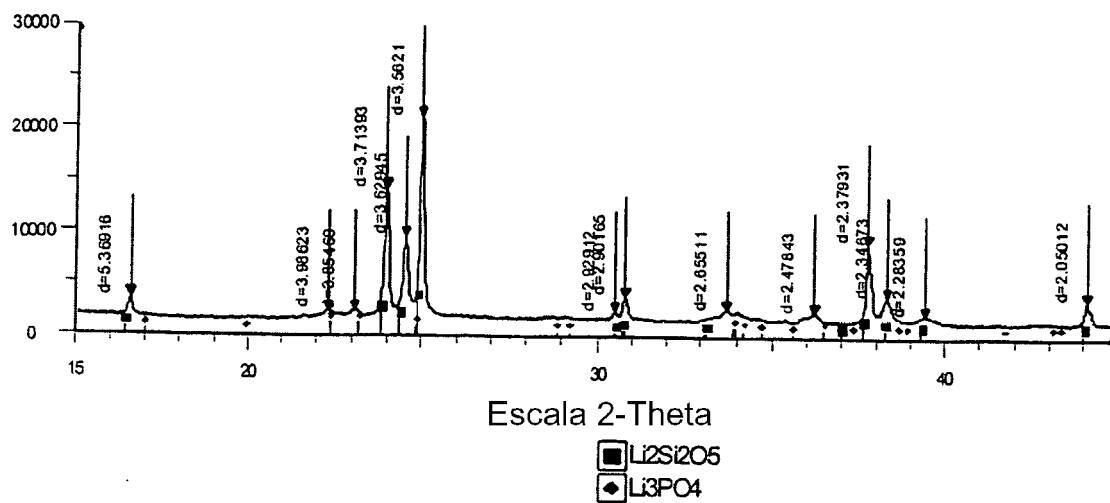


Figura 6



Figura 7