



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 338 740**

② Número de solicitud: 200803196

⑤ Int. Cl.:
C04B 35/486 (2006.01)
A61K 6/06 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **10.11.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2010**

Fecha de la concesión: **19.01.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **31.01.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
31.01.2011

⑰ Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Torrecillas San Millán, Ramón;**
Fernández Valdés, Adolfo y
Canal Menéndez, María Isabel

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Material de circona coloreada, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.**

㉒ Resumen:

Material de circona coloreada, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

Procedimiento de obtención de circona coloreada, estabilizada con itria, utilizando un compuesto de hierro como único precursor colorante. Además, la invención se refiere al material de circona coloreada obtenible mediante dicho procedimiento y a su uso para fabricar componentes dentales al presentar un color similar al del diente natural, como catalizadores, componentes de pilas de combustible ó cerámica técnica estructural.

ES 2 338 740 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Material de circonita coloreada, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de circonita coloreada, estabilizada con itria, y que presenta un color similar al del diente natural. Además, la invención se refiere al material de circonita coloreada obtenible mediante dicho procedimiento y a su uso para fabricar componentes dentales, catalizadores, componentes de pilas de combustible ó cerámica técnica estructural.

10 **Estado de la técnica**

La circonita estabilizada con itria (Y-TZP) se utiliza en aplicaciones estructurales y biomédicas [I. Denry, J.R. Kelly, Dental Materials, 24 (3), 289-298 (2008)] gracias al mecanismo de reforzamiento que opera en el material junto con su elevada resistencia a la flexión, su relativamente bajo módulo elástico y su buena dureza. Las excelentes propiedades mecánicas de la circonita junto con su buena estabilidad química y biocompatibilidad [L. Sedel *et al.*, Ann NY Acad Sci., 523 234-256 (1988)], han promovido su uso en muchas aplicaciones biomédicas, entre las cuales, una de las más recientes es la de las prótesis dentales, ya sea para coronas o puentes [I. Denry, J.R. Kelly, Dental Materials, 24 (3), 299-307 (2008)].

20 En el campo de las restauraciones dentales los dos requisitos fundamentales que han de cumplir los materiales son una buena apariencia estética y una alta resistencia mecánica, y aunque las propiedades mecánicas de la circonita son las mejores de entre todos los materiales cerámicos con posibles usos en aplicaciones dentales, su pobre comportamiento estético (color blanco y material opaco) ha limitado en el pasado su uso a pilares e implantes [J. Marzouk, Quintessence Internacional, 27, 533-547 (1995)]. De este modo, desde el punto de vista estético, el objetivo es que la corona dental implantada sea imperceptible al ojo humano y para ello el material ha de tener un color similar al del diente natural, siendo necesario que se pueda ajustar en función de cada diente individual o de posiciones específicas (molares, frontales, etc.).

30 Cualquier método que se desarrolle con el objetivo de colorear la circonita para ser utilizada en el campo dental, debe ser versátil para proporcionar una gama de colores suficientemente amplia como para satisfacer las necesidades de cada paciente individual. De acuerdo con [P.W. Smith, N.H. Wilson, Int J Prosthodont., 11, 302-6. (1998)], los colores más habitualmente encontrados entre los pacientes, corresponden a los denominados A2 y A3, de acuerdo a la guía VITA LUMIN utilizada por los profesionales protésicos.

35 Para mejorar esta apariencia estética existen varios métodos entre los que se encuentran procedimientos de recubrimiento con resina acrílica o porcelana [J.R. Nelly, Annu Rev. Mater Sci., 27, 443-468 (1997)], que simulan muy bien la apariencia del diente aportando un color cercano al natural pero presentan el inconveniente de exhibir una baja resistencia a la fractura. Además, en el caso de los recubrimientos de porcelana, cuando las consideraciones estéticas son especialmente importantes, es necesario repetir el proceso hasta tres veces, una vez para la capa opaca, otra para la capa de la dentina y una final para la capa del esmalte. Esto conlleva un incremento importante tanto en el tiempo como en el coste del proceso, además de un riesgo de rotura del recubrimiento.

45 Otras técnicas conocidas en la literatura para la coloración de las restauraciones dentales consisten en la inmersión de la pieza una vez presinterizada y mecanizada en disoluciones de sales de elementos metálicos. Así por ejemplo en la patente US6709694 se describe el uso de Erblio, Praseodimio, Hierro, Cobre, Níquel o una combinación de las mismas como disolución colorante. Mediante este tipo de técnicas es posible obtener piezas dentales con una intensidad de color y translucidez variable en función de la concentración de sales utilizada. El principal problema de esta técnica radica en que exige que el protésico dental dedique tiempo y coste al proceso de coloración, debiendo respetar de forma escrupulosa las concentraciones de sales, así como los tiempos indicados en el procedimiento, con el fin de obtener el resultado estético esperado. Además, este tipo de métodos presentan una desventaja considerable por su falta de homogeneidad en la superficie y sobre todo en las regiones periféricas, ya que suele tener lugar una sobresaturación con los pigmentos de color. Una alternativa que surge para la eliminación de este problema de falta de homogeneidad se recoge en la solicitud de patente estadounidense US2007062410, que propone la adición de un monosacárido o disacárido para controlar la viscosidad de la disolución colorante y así, en función de la porosidad presente en el cuerpo, trabajar con una u otra viscosidad que asegure una coloración total y homogénea, lo que implicaría un estudio inicial de la porosidad del cuerpo y, por tanto, un proceso laborioso, largo y costoso.

60 De forma alternativa se puede obtener circonita coloreada utilizando polvos a los que se les haya incorporado pequeñas cantidades de otros iones metálicos ya sea en forma de polvo o de precursor en disolución. Un ejemplo de las posibilidades de incorporación de iones metálicos mediante mezcla de polvos se describe en [B. Cales. Bioceramics, 11 (1998)]. En el proceso seguido por el autor, la circonita estabilizada con un 3% molar de itria es mezclada con diversos aditivos colorantes, tanto óxidos como nitratos, y posteriormente la mezcla se dispersa en alcohol y se somete a un proceso de molienda en molino de bolas, conformado y sinterizado en atmósfera de aire a 1500°C 3 horas. Sin embargo, ninguna de las composiciones obtenidas según este procedimiento consigue alcanzar un color marfil y la falta de translucidez hace necesario el empleo de un recubrimiento de barniz, que provoca una disminución de la resistencia a la flexión del material además de alargar y encarecer el proceso.

ES 2 338 740 B2

Mucho más numerosas son las citas bibliográficas que hacen referencia a la adición de colorantes en forma de precursores disueltos a los polvos de circona para simular el color del diente natural. Así, en las siguientes solicitudes de patentes JP4280864; US5263858; y US6713421, se describe un conjunto de aditivos para conseguir el efecto final. En general, estos métodos requieren numerosas etapas lo que implica que el proceso se alargue, sea más complicado de controlar el color final y económicamente más caro.

Un proceso más simplificado sería el descrito en la solicitud de patente US2007292597. En este caso, se cita la preparación de polvos de circona recubiertos con un agente colorante. Para ello se añade en forma de spray una disolución de iones de Pr, Fe, Tb y Mn sobre un lecho fluidizado de polvo de circona.

Uno de los inconvenientes más importantes en la preparación de circonas coloreadas es la imposibilidad de predecir el color final del producto. Esta dificultad se acentúa cuando se aumenta el número de iones metálicos que se añaden, tal y como ocurre en la solicitud de patente anteriormente mencionada US2007292597. Incluso cuando el agente colorante contiene tan sólo un tipo de ión metálico, el estímulo de color puede no seguir una relación lineal con la concentración de colorante añadido como en el caso del proceso descrito en la solicitud de patente internacional WO2007053084. En este caso es posible la obtención de circona coloreada mediante la adición de un único elemento que es el praseodimio. Sin embargo, la coloración aportada por el praseodimio no es directamente proporcional a la cantidad de elemento introducida, lo que imposibilita predecir el color final del material y, por tanto, no se consigue el control necesario sobre el tono para poder desarrollar piezas dentales que respondan a cada paciente de forma individual.

Por lo tanto, las principales dificultades a la hora de preparar circonas coloreadas, para ser utilizadas en aplicaciones dentales, se resumen en conseguir una coloración uniforme, que sea controlable para poder adaptarla a cada paciente individual, y que el método de preparación sea lo más sencillo y económico posible para facilitar su escalado a nivel industrial.

Descripción de la invención

El procedimiento de la presente invención permite solventar los problemas antes mencionados consiguiendo, mediante un proceso sencillo y de bajo coste, controlar el color final de la circona y de esta forma conseguir materiales de circona estabilizada, por ejemplo la circona estabilizada en itria Y-TZP, que imiten el color del diente natural destinados a aplicaciones dentales (coronas, cofias, puentes, implantes, brackets, etc.) u otras aplicaciones en las que el color de los materiales de circona puede ser un valor añadido.

La técnica de dopaje utilizada en la presente invención permite sinterizar circona de color con idénticas características funcionales que la circona blanca comercial (elevada densidad, mismas propiedades mecánicas y comportamiento ante el envejecimiento). Dicha técnica de dopaje implica la incorporación de un único elemento como colorante, que tras un procesamiento convencional, le confiere color, siendo éste directamente proporcional a la cantidad de dopante introducida.

El propósito de la presente invención lo constituye un procedimiento de dopaje y procesamiento para la obtención de materiales de circona de color, imitando al del diente natural, con las mismas propiedades mecánicas, resistencia al envejecimiento y biocompatibilidad que las circonas comerciales de color blanco. Además, la circona obtenida mediante el presente procedimiento cumple con las exigencias de las normas ISO 13356:2008 e ISO 6872-1999.

También se ha comprobado la viabilidad de utilizar un atomizador que permite la recuperación de gases y disolventes, lo que resulta especialmente ventajoso en el caso de trabajar con alcoholes de alta pureza.

Mediante el procedimiento de la presente invención es posible conseguir de forma económica y precisa materiales de circona con el color deseado, y de forma preferida los colores A2 y A3, de la guía VITA LUMIN utilizada por los profesionales protésicos.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de circona coloreada (a partir de ahora procedimiento de la invención) que comprende las siguientes etapas:

- a. preparar una suspensión de polvo de circona estabilizada con itria en una proporción de entre 1,5% y 5% mol con respecto a la circona;
- b. añadir a la suspensión del paso (a) una disolución que contiene un compuesto de hierro como único precursor colorante, manteniendo la agitación;
- c. secar la suspensión resultante en el paso (b) mediante un proceso de atomización;
- d. conformar el producto obtenido en el paso (c); y
- e. presinterización en atmósfera de aire el producto conformado en (d).

ES 2 338 740 B2

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende, además, la etapa de:

- f. sinterización del producto presintetizado obtenido en el paso (e), en atmósfera de aire.

5

Una realización preferida, del procedimiento de la presente invención, comprende polvo de circonita estabilizada con itria en una proporción de entre 2,5% y 3,5% mol con respecto a la circonita, más preferiblemente el polvo de circonita está estabilizada con un 3% mol de itria.

10 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el medio líquido de la suspensión del paso (a) del polvo de circonita puede ser agua o alcohol. Más preferiblemente la suspensión del paso (a) tiene un contenido en sólidos de entre un 30% y un 70% en peso de la disolución total.

15 Dependiendo del tipo de medio líquido, agua o alcohol, utilizado en la suspensión de la circonita estabilizada, el compuesto de hierro, puede ser inorgánico u orgánico, respectivamente. Preferiblemente el compuesto de hierro se selecciona de la lista que comprende un alcóxido, cloruro, nitrato, oxalato o citrato. Además el compuesto de hierro utilizado puede estar en cualquier estado de oxidación, preferiblemente pueden ser compuestos de Fe (II) ó Fe (III), más preferiblemente compuestos de Fe (II).

20 Cuando el medio de la suspensión del paso (a) es alcohol, el compuesto de hierro es preferiblemente un alcóxido y más preferiblemente es acetilacetato de hierro.

25 Cuando el medio de la suspensión del paso (a) es agua, el compuesto de hierro es preferiblemente un cloruro y más preferiblemente es cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

30 En el paso (a) del procedimiento de la invención, la preparación de la suspensión de circonita estabilizada se puede llevar a cabo mediante agitación, preferiblemente en un agitador-calentador magnético, para que aumente la homogeneidad de dicha suspensión. Posteriormente, al añadir a la suspensión el precursor colorante, la agitación magnética se mantiene entre 15 min. y 180 min., más preferiblemente la agitación se mantiene entre 40 min. y 80 min., aún más preferiblemente 60 min.

En esta etapa (b) del procedimiento de la invención se forma una barbotina de circonita estabilizada con itria y mezclada de manera homogénea con el hierro añadido.

35 En una realización preferida del procedimiento de la invención, la barbotina se seca mediante atomización con un flujo de aire o de nitrógeno, en función del compuesto de hierro utilizado como precursor colorante.

40 Después de atomizado de la barbotina, etapa (c), se realiza el conformado del paso (d). El objetivo principal del conformado es dar forma y consistencia a la masa de polvos que dé lugar a un aumento de la densidad y, por lo tanto, a una mejora de las propiedades mecánicas. Existen dos formas de realizar el conformado: mediante la aplicación presión o mediante la aplicación de presión y temperaturas elevadas. El proceso de conformado que se puede utilizar es cualquiera de los conocidos por un experto en la materia, como por ejemplo, pero sin limitarse a filtro prensado, prensado axial, prensado biaxial, prensado isostático, extrusionado, filtración coloidal o colaje en cinta, preferiblemente el conformado se lleva a cabo mediante prensado isostático en frío a presiones de entre 100 MPa y 400 MPa, más preferiblemente a presiones de entre 150 MPa y 300 MPa.

45 En una realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa de presinterización del paso (e) se lleva a cabo en horno convencional y en atmósfera de aire, preferiblemente a una temperatura de entre 800°C y 1400°C, más preferiblemente a una temperatura de entre 900°C y 1100°C y aún más preferiblemente a 1000°C.

50 Posteriormente al presinterizado del paso (e), el cuerpo obtenido se sinteriza en horno convencional en condiciones de atmósfera de aire, preferiblemente a temperaturas de entre 1200°C y 1600°C, más preferentemente entre 1300°C y 1500°C y aún más preferiblemente a 1400°C.

55 Una realización preferida de la etapa de sinterización del procedimiento de la invención, comprende una duración superior a 10 minutos de dicha etapa y más preferiblemente estancias de entre 10 y 180 minutos, aún más preferiblemente de 60 minutos. En esta etapa se puede emplear una velocidad de calentamiento de entre 5 y 10°C/min, preferentemente 5°C/min.

60 Mediante el procedimiento de la invención se obtiene un material de circonita del color deseado según requiera su aplicación, con elevada densidad y buenas propiedades mecánicas.

De esta forma, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a material de circonita coloreada obtenible por el procedimiento de la invención.

65 Por "material de circonita coloreada" se entiende en la presente invención al material obtenido tanto después de la presinterización como de la sinterización, del procedimiento de la invención. El material después de la presinterización se denomina blank. Estos blanks (o discos presintetizados) son materiales, que a su vez, se pueden utilizar, antes de

ES 2 338 740 B2

su sinterización, para la fabricación de los componentes dentales, al ser más fácilmente manejables, que los materiales sinterizados directamente.

5 Este material de circona coloreada está caracterizado por una densidad final superior al 98% de la densidad teórica de la circona, una dureza superior a 12 GPa, una resistencia a flexión superior a 800 MPa, un contenido en fase monoclinica menor del 5% tras envejecimiento acelerado a 134°C y 2 bares de presión durante 5 horas y un color cuya coordenada colorimétrica b^* está en el rango de 0 a 70.

10 Una realización preferida del material de circona coloreada comprende una proporción de hierro de entre 0.001% y 0.5% en peso del material final de circona.

15 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de circona coloreada de la invención para fabricación de componentes dentales. Los componentes dentales pueden ser, pero sin limitarse a implantes, coronas, cofias o puentes.

Otro aspecto más de la presente invención se refiere al uso del material de circona coloreada de la invención para fabricación de elementos de cerámica técnica estructural.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de circona coloreada de la preparación de catalizadores o componentes de pilas de combustible.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figura se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de la figura

30 Figura 1.- Relación lineal entre la concentración de hierro introducida durante el dopaje y la coordenada colorimétrica b^* (sistema CIELAB). La relación lineal está representada por un coeficiente de correlación lineal $R^2 = 0.9939$.

Ejemplos de realización

35 La continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad de procedimiento de la invención para obtener un material de circona dopada con hierro de color controlable.

40 Ejemplo 1

Las materias primas de partida utilizadas fueron:

- 45
- Polvo oxídico: Circona Tosoh (circona tetragonal, TZ-3Y-E, con tamaño medio de partícula de 260 Å y 5.6% en peso de Y_2O_3)
 - Cloruro de hierro (II) tetrahidratado (>98%)

50

 - Agua destilada

55 Se emplearon 100 gr. de circona que fueron puestos en dispersión en 60 gr. de agua. Posteriormente se añadió gota a gota, una disolución de 0.231 gr. de cloruro de hierro tetrahidratado en 50 gr. de agua y se mantuvo en agitación durante 60 minutos.

La barbotina así preparada se secó mediante atomización con flujo de aire, obteniéndose un granulado de circona que lleva incorporado el agente colorante distribuido de manera homogénea.

60 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa, obteniéndose así un cuerpo en verde que fue presinterizado en horno convencional y atmosfera de aire a una temperatura de 1000°C.

65 Finalmente, la pieza de circona se sinterizó en horno convencional a 1400°C, con una estancia de 60 minutos y rampa de calentamiento de 5°C/min.

El material resultante fue caracterizado por su densidad, tamaño de grano, dureza, resistencia a la fractura, envejecimiento y color (Tabla I). La densidad se determinó utilizando el método de Arquímedes, resultando ser del 99.08%

ES 2 338 740 B2

respecto de la densidad teórica de la circona que es 6.1 g/cc. El tamaño de grano de la circona dopada es de 390 nm. El material fue sometido a un test de dureza mediante un microdurómetro Buehler Micromet 5103 resultando ser de 13.6 GPa. Se determinó su resistencia a la fractura mediante un test de flexión en cuatro puntos con un equipo INSTRON 8562 y resultando ser de 997 MPa. Mediante el uso de un autoclave TUTTNAUER 2540EL se determinó la resistencia al envejecimiento, tras tratamientos a 134°C y 2 bares de presión, y se encontró un porcentaje de fracción monoclinica inferior al 5% tras cinco horas de tratamiento, siendo el límite establecido en la norma ISO 13356:2008 un porcentaje de fase monoclinica igual o inferior al 25% tras 5 horas de envejecimiento acelerado. El color fue caracterizado mediante un colorímetro MINOLTA CR200 y los parámetros registrados de acuerdo con el modelo de color CIELab fueron L = 79.80 a* = -0.10 b* = 19.22

TABLA I

Resultados obtenidos tras la caracterización de la circona dopada con 650 ppm de Fe y comparación de los mismos con la circona sin dopar

Propiedad	Circona dopada con 0.065% peso Fe	Circona sin dopar
Densidad %	99.08	99.10
Tamaño de grano (nm)	390	380
Dureza (Gpa)	13.60	13.59
Resistencia a la fractura (Mpa)	997	1052
Envejecimiento %fracción monoclinica tras 5 horas de tratamiento en autoclave (134°C, 2 bares)	4.35	2.15
Color	L	79.80
	a*	-0.10
	b*	19.22
		93.54
		-1.09
		1.62

Como se puede observar este material de circona coloreado se caracteriza por poseer propiedades mecánicas y resistencia al envejecimiento similares a las de los materiales de Y-TZP sin colorear.

Ejemplo 2

Mediante el procedimiento de la invención fue posible conseguir de forma económica y precisa materiales de circona con el color deseado, por ejemplo los colores A2 y A3, de la guía VITA LUMIN utilizada por los profesionales protésicos.

Por tanto, se procedió a la fabricación de diferentes materiales (ver Figura 1, Tabla II y Tabla III) modificando la cantidad de Fe de partida, las condiciones fueron las mismas que las descritas en el ejemplo 1.

TABLA II

Relación de colores obtenidos mediante el dopaje y concentración de hierro necesaria para ello

[Fe] % en peso	L	a*	b*
0	93.54	-1.09	1.62
0.025	83.90	-1.00	13.40
0.065	79.80	-0.10	19.22
0.12	77.33	1.39	21.75

ES 2 338 740 B2

TABLA II

Relación entre los colores obtenidos mediante el dopaje y los correspondientes a la guía VITA LUMIN utilizada por los profesionales protésicos

5

10

15

20

Circona dopada		Guía Vita Lumin	
0.025% peso Fe	L=83.9	A1	L=82.4
	a*=-1.0		a*=-1.4
	b*=13.40		b*=14.3
0.065% peso Fe	L=79.8	A2	L=79.1
	a*=-0.1		a*=0.6
	b*=19.22		b*=19.2
0.120% peso Fe	L=77.33	A3	L=77.6
	a*=1.39		a*=1.0
	b*=21.75		b*=21.00

Ejemplo 3

25

Las materias primas de partida utilizadas fueron:

30

- Polvo oxídico: Circona Tosoh (circona tetragonal, TZ-3Y-E, con tamaño medio de partícula de 260 Å y 5.6% en peso de Y₂O₃)
- Acetilacetato de hierro (II) 99,95%.
- Etanol anhidro (99,97%)

35

Se emplearon 100 gr. de circona que fueron puestos en dispersión en 60 gr. de etanol. Posteriormente se añadió gota a gota, una disolución de 0.114 gr. de acetilacetato de hierro (II) en 50 gr. de etanol anhidro y se mantuvo en agitación durante 60 minutos.

40

La barbotina así preparada se secó mediante atomización con flujo de nitrógeno, obteniéndose un granulado de circona que lleva incorporado el agente colorante distribuido de manera homogénea, al tiempo que se recupera el disolvente.

45

El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa. De esta forma se obtuvo un cuerpo en verde que se presinterizó en horno convencional a 1000°C.

50

Finalmente, la pieza de circona se sinterizó en horno convencional a 1400°C, con una estancia de 60 minutos y rampa de calentamiento de 5°C/min.

El material resultante fue caracterizado por su densidad, tamaño de grano, dureza, resistencia a la fractura, envejecimiento y color de acuerdo a los métodos detallados en el ejemplo 1. La densidad resultó ser de 99.21% respecto de la densidad teórica de la circona. El tamaño de grano de la circona dopada fue de 350 nm. La dureza fue de 13.8 GPa y la resistencia a la fractura de 965 MPa. Tras 5 horas de envejecimiento acelerado a 134°C y 2 bares de presión se encontró un porcentaje de fracción monoclinica inferior al 5% (siendo la cantidad de fase monoclinica establecida en la norma ISO 13356:2008 menor o igual al 25% tras envejecimiento acelerado durante 5 horas). Los parámetros registrados de acuerdo con el modelo de color CIELab fueron L = 83.9 a* = -1.00 b* = 13.40.

55

60

65

ES 2 338 740 B2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de circona coloreada que comprende las siguientes etapas:

- a. preparar una suspensión de polvo de circona estabilizada con una proporción de itria de entre un 1,5% y un 5% mol con respecto a la circona;
- b. añadir a la suspensión del paso (a) una disolución que contiene un compuesto de hierro como único precursor colorante, manteniendo la agitación;
- c. secar la suspensión resultante en el paso (b) mediante un proceso de atomización;
- d. conformar el producto obtenido en el paso (c); y
- e. presinterización en atmósfera de aire el producto conformado en (d).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:

- f. sinterización del producto presintetizado obtenido en el paso (e), en atmósfera de aire.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el polvo de circona se estabiliza con una proporción de itria de entre 2,5% y 3,5% mol.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el polvo de circona esta estabilizada con un 3% mol de itria.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la suspensión del paso (a) se lleva a cabo en agua.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el compuesto de hierro se selecciona de entre un cloruro o un nitrato.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el compuesto de hierro es cloruro de hierro tetrahidratado.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la suspensión del paso (a) se lleva a cabo en alcohol.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de hierro se selecciona de la lista que comprende un alcóxido, oxalato o citrato.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto de hierro es acetilacetato de hierro.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la agitación magnética del paso (b) se mantiene entre 15 min. y 180 min.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la agitación se mantiene entre 40 min. y 80 min.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el contenido en sólidos de la suspensión de circona del paso (a) está en el intervalo del 30 al 70% en peso.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el que el proceso de atomización se lleva a cabo con un flujo de aire o de nitrógeno.

15. Procedimiento según cualquiera las reivindicaciones 1 a 14, en el que el conformado del paso (d) se lleva a cabo mediante prensado isostático en frío a presiones de entre 100 y 400 MPa.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la etapa de presinterización del paso (e) tiene lugar a una temperatura comprendida entre 800 y 1400°C.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la etapa de presinterización tiene lugar a una temperatura de entre 900 y 1100°C.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17, en el que el material es sinterizado a temperaturas entre 1200 y 1600°C.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la sinterización tiene lugar a una temperatura de entre 1300 y 1500°C.

ES 2 338 740 B2

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 19, en el que la duración de la etapa de sinterización es superior a 10 minutos.

21. Material de circona coloreada obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.

22. Material de circona coloreada según la reivindicación 21 **caracterizado** por una densidad final superior al 98% de la densidad teórica de la circona, una dureza superior a 12 GPa, una resistencia a flexión superior a 800 MPa, un contenido en fase monoclinica menor del 5% y un color cuya coordenada colorimétrica b^* está en el rango de 0 a 70.

23. Material de circona coloreada según cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, donde la proporción de hierro está entre 0.001-0.5% en peso del material final.

24. Uso del material de circona coloreada según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, para fabricación de componentes dentales.

25. Uso del material de circona según la reivindicación 24, donde los componentes dentales son implantes, coronas, cofias o puentes.

26. Uso del material de circona coloreada según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, para fabricación de elementos de cerámica técnica estructural.

27. Uso del material de circona coloreada según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, para preparar catalizadores o componentes de pilas de combustible.

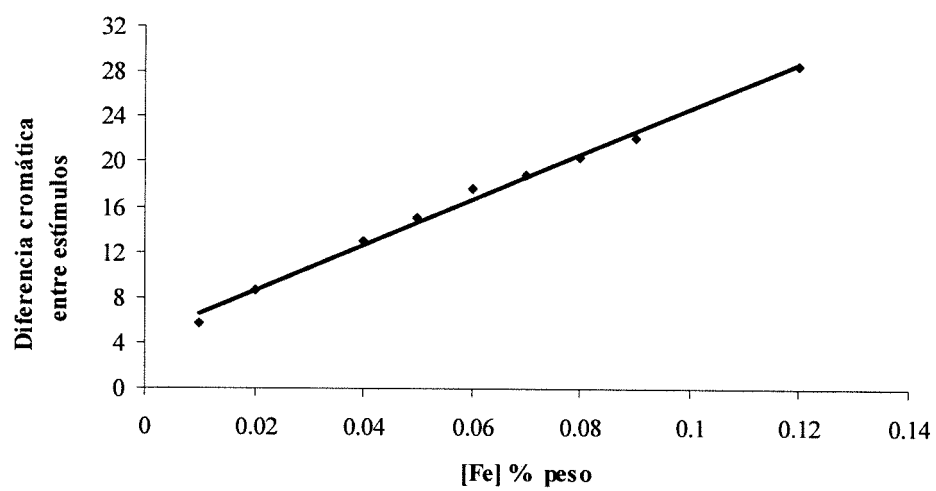


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 338 740

② Nº de solicitud: 200803196

③ Fecha de presentación de la solicitud: 10.11.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C04B 35/486** (2006.01)
A61K 6/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	M.-H. LEE et al. "Base-coated Zirconia Brackets for Orthodontics" Key Engineering Materials 15.02.2007 [online] Vol. 330-332 páginas 1421-1424; Experimental.	1-27
X	YUANFU YI et al. "Strength and Fracture Mode for Dental Colored ZrO2 Ceramics Coated with Dental Porcelain" Key Engineering Materials Mayo 2007 Vols. 368-372 páginas 1248-1251; apartado "Materials and Methods".	1-27
X	M.M.R. et al. "Low Temperature Superplastic Flow of Ytria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals" Journal of the European Ceramic Society. 01.01.1994 Vol. 13 páginas 103-111; apartado 2.	1-4,6-10, 15-17,21
A	K. SHAH et al. "Effect of Coloring With Various Metal Oxides on the Microstructure, Color and Flexural Strength of 3Y-TZP" Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 23.04.2008 [online] Vol. 87B páginas 329-337; TABLA I, Figuras 1,2.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

19.02.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, A61K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,NPL,XPESP,HCAPLUS,ISI-WEB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.02.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-27	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-27	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Key Engineering Materials Vol.330-332 páginas 1421-1424	15-02-2007
D02	Key Engineering Materials Vols.368-372 páginas 1248-1251	Mayo 2007
D03	Journal of the European Ceramic Society. Vol.13 páginas 103-111.	01-01-1994
D04	Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials Vol.87B páginas 329-337.	23-04-2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de circona coloreada basado en el uso de un compuesto de hierro como único precursor colorante, el material resultante y el uso de dicho material para fabricación de componentes dentales, elementos de cerámica estructural y preparación de catalizadores o pilas de combustible.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de brackets ortodóncicos basados en circona. Dicho procedimiento comprende la mezcla de ZrO₂ con un 3mol% de itria y 0.2% mol de Fe₂O₃, la dispersión de la misma en una suspensión y su secado por atomización. El producto seco así obtenido se somete a un proceso de conformado por prensado isostático en frío a 140MPa, obteniéndose así un cuerpo en verde que se presinteriza a una temperatura comprendida entre 1230°C-1270°C (apartado Materials and Methods).

En el documento D02 se estudia la resistencia a la flexión y la tenacidad de varias circonas coloreadas y recubiertas con una porcelana dental. Dicho estudio comprende la preparación de muestras de circona estabilizada con un 3% de itria y su mezcla con óxidos tales como Fe₂O₃, su prensado isostático en frío a 200MPa y el sinterizado a 1500°C durante 2h. Los materiales resultantes presentan un color homogéneo cuya coordenada colorimétrica b* es 20.37 y una dureza superior a 12GPa (Experimental).

En el documento D03 se describe un procedimiento de obtención de circona estabilizada con itria (3mol%) y dopada con una mínima cantidad de hierro (0.6mol%). Dicho procedimiento comprende la preparación de varias suspensiones de polvo de circona estabilizada con itria que presenta distintos contenidos en impurezas y la adición a una de ellas de una suspensión homogénea que contiene el compuesto de hierro y que se ha obtenido a partir de acetilacetato de hierro. El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado mediante prensado isostático en frío a 100MPa y posteriormente a 400MPa. Algunos de los cuerpos verdes resultantes fueron presinterizados a 1150°C y finalmente sinterizados a 1500°C (apartado 2).

En el documento D04 se estudia el efecto de varios óxidos metálicos sobre el la microestructura, el color y la resistencia a la flexión de circonas estabilizadas con un 3% de itria con el objeto de colorear la circona para ser utilizada en el campo dental. Las muestras resultantes presentan una densidad final superior al 98%, una resistencia a flexión superior a 800MPa (Tabla 1) y un color cuya coordenada colorimétrica está en el rango de 4 a 20 (Figuras 1 y 2).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-27 derivan directamente y sin equívoco de lo documentos citados. En consecuencia, se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad y actividad inventiva conforme a las Artículos 6(1) y 8(1) de la L.P.