

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 815 073**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/00** (2010.01)

**A61K 6/17** (2010.01)

**A61C 5/70** (2007.01)

**A61K 6/818** (2010.01)

**A61K 6/822** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2014 PCT/US2014/042140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14209626**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2014 E 14738952 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3013306**

54 Título: **Circona nanocristalina y métodos de procesamiento de la misma**

30 Prioridad:

**27.06.2013 US 201361840055 P**

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

**29.03.2021**

73 Titular/es:

**IVOCLAR VIVADENT, INC. (100.0%)  
175 Pineview Drive  
Amherst, NY 14228, US**

72 Inventor/es:

**BRODKIN, DMITRI G.;  
WANG, YIJUN;  
TANG, LING;  
KHAN, AJMAL y  
VERANO, ANNA B.**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**ES 2 815 073 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**

Circona nanocristalina y métodos de procesamiento de la misma

**5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica prioridad con respecto a la solicitud US número 61/840055, presentada el 27 de junio de 2013, titulada Nanocrystalline Zirconia And Methods Of Processing Thereof.

**10 Campo técnico**

La presente invención se refiere a restauraciones dentales que comprenden nanocircona y a métodos de procesamiento de la misma, y más particularmente a cerámica dental de nanocircona que combina translucidez que coincide con la cerámica vidriada, opalescencia que imita a la dentición natural y alta resistencia característica de la circona tetragonal.

**Antecedentes**

Actualmente, los mejores materiales de cerámica dental de circona de contorno completo (monolítica) disponible comercialmente son estéticamente inferiores a materiales de cerámica vidriada a base de disilicato de litio o leucita como IPS e.max o IPS Empress debido a translucidez inferior y falta de opalescencia. Se requieren una mejor transmitancia de luz y opalescencia para imitar mejor la dentición natural. El esmalte humano presenta una translucidez "anisotrópica" variable que introduce muchos efectos ópticos que son difíciles de replicar con material cerámico. La opalescencia es una característica óptica del esmalte natural que puede crear una representación visual altamente completa. Hasta la fecha, únicamente los materiales de cerámica vidriada pueden acercarse a la replicación de tal complejidad óptica de la dentición natural incluyendo la opalescencia. Al mismo tiempo, los materiales de cerámica vidriada no son tan fuertes como los materiales de circona, limitando por tanto su uso clínico a restauraciones de unidades individuales o múltiples y casos sin bruxismo.

La patente US nº 8.309.015 se refiere a un método de procesamiento de nanocircona tetragonal con tamaños de grano por debajo de 100 nm. Se reivindica que el cuerpo sinterizado contiene únicamente poros menores de aproximadamente 25 nm. El método carece de tecnología de consolidación de la forma a granel y no aborda, menciona ni comenta la opalescencia. En su lugar, los requisitos expuestos en la patente y las reivindicaciones incluyen que el diámetro de cualquier poro que esté presente en el cuerpo sinterizado de circona translúcida no sea mayor de aproximadamente 25 nm, que, tal como se cree, impediría que este material estuviera en el intervalo opalescente deseado tal como se enseña en la presente invención y tampoco es realista para cualquier tecnología de consolidación de la forma a granel práctica que produzca artículos dentales por medio sinterización sin presión.

La patente US nº 8.598.058 se refiere a un método de procesamiento de artículos de nanocircona con tamaños de grano por debajo de 200 nm y tamaño de poro por debajo 50 nm que comprenden desde aproximadamente el 0.5% hasta aproximadamente el 5.0% de óxido de lantano que se reivindica que es esencial para lograr las propiedades reivindicadas. De nuevo, esta patente no aborda, menciona ni comenta la opalescencia a pesar de mostrar cuerpos sinterizados iluminados con luz incidente mediante lo cual la opalescencia resultaría obvia si estuviera presente.

Las patentes US nº 7.655.586 y nº 7.806.694 se refieren a un artículo dental y a métodos de fabricación que comprenden: un material cerámico de circona tetragonal estabilizada con itria de un solo componente que presenta granos de tamaño de grano medio que supera 100 nanómetros y que no supera aproximadamente 400 nanómetros, en el que el material cerámico se realiza en un material particulado que consiste esencialmente en unidades cristalinas cerámicas con un tamaño medio de menos de aproximadamente 20 nm; en el que el material particulado se sinteriza sin aplicación de presión externa a una temperatura menor de aproximadamente 1300°C hasta una densidad completa en el que el tamaño de poro final no supera el tamaño de la unidad cristalina cerámica; y en el que el material cerámico presenta por lo menos el 30% de transmisión relativa de luz visible cuando se mide a través de un grosor de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 0.5 mm. De nuevo, los requisitos expuestos en las patentes y las reivindicaciones limitan el diámetro de los poros y las distribuciones de tamaño de poro logrables que están presentes en el cuerpo sinterizado de circona translúcida, que, tal como se cree, impediría que este material fuera opalescente.

Las siguientes patentes y solicitudes publicadas se refieren a cerámica de circona o a métodos de procesamiento: US nº 6.787.080, US nº 7.655.586, US nº 7.806.694, US nº 7.833.621, US nº 7.674.523, US nº 7.429.422, US nº 7.241.437, US nº 6.376.590, US nº 6.869.501, US nº 8.298.329, US nº 7.989.504, US nº 8.425.809, US nº 8.216.439, US nº 8.309.015, US nº 7.538.055, US nº 4.758.541, US 20110027742, US 20120058883, US 20100003630, US 20090274993, US 20090294357, US 20090115084, US 20110230340, US 20090004098, US 20100075170, US 20040222098 y US 20130313738. Entre ellas, la patente US nº 8.298.329 y el documento US20130313738 describen cerámica dental nanocristalina translúcida y un procedimiento de fabricación de la misma mediante colada en barbotina o compactación de polvo.

Las siguientes publicaciones se refieren al procesamiento y las propiedades de circona o cerámica de alúmina transparente.

- 5 Adam, J., *et al.* "Milling of Zirconia Nanoparticles in a Stirred Media Mill", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [9] 2836-2843 (2008)
- Alaniz, J. E., *et al.* "Optical Properties of Transparent Nanocrystalline Ytria Stabilized Zirconia", *Opt. Mater.*, 32, 62-68 (2009)
- 10 Anselmi-Tamburini, *et al.* "Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering", *Adv. Funct. Mater.* 17, 3267-3273 (2007)
- Apetz, R., *et al.* "Transparent Alumina: A Light Scattering Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [3], 480-486 (2003)
- 15 Binner, J., *et al.* "Processing of Bulk Nanostructured Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1329-1339 (2008)
- Binner, J. *et al.* "Compositional Effects in Nanostructured Ytria Partially Stabilized Zirconia" *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, 8, 766-782 (2011)
- 20 Casolco, S.R. *et al.* "Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors" *Scripta Mater.* 58 [6], 516-519 (2007)
- Garcia, *et al.* "Structural, Electronic, and Optical Properties of ZrO<sub>2</sub> from Ab Initio Calculations", *J. Appl. Phys.*, 100 [1], 104103 (2006)
- 25 Klimke, *et al.* "Transparent Tetragonal Ytria-Stabilized Zirconia Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [6] 1850-1858 (2011)
- 30 Knapp, K. "Understanding Zirconia Crown Esthetics and Optical Properties", *Inclusive Magazine*, (2011)
- Rignanese, *et al.* "First-principles Study of the Dynamical and Dielectric Properties of Tetragonal Zirconia" *Phys. Rev. B*, 64 [13], 134301 (2001)
- 35 Srdic, V. V., *et al.* "Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis" *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [4], 729-736 (2000)
- Srdic, V. V., *et al.* "Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis" *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [8], 1853- 1860 (2000)
- 40 Trunec, *et al.* "Compaction and Pressureless Sintering of Zirconia Nanoparticles" *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [9] 2735-2740 (2007)
- 45 Vladimir V. Srdic', Markus Winterer, and Horst Hahn. "Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis". *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] 729-36 (2000)

La mayoría o todas las patentes y publicaciones enumeradas anteriormente describen una variedad de propiedades de materiales de nanocircona tetragonal y métodos de procesamiento de los mismos. Todas estas fuentes parecen describir la sinterización con aplicación de presión externa tales como HIP o SPS.

50 La transmisión de luz a aproximadamente 550-560 nm se acepta comúnmente para comparar la transmitancia de luz de materiales dentales, especialmente materiales dentales de circona, que está relacionada con la sensibilidad/resolución de color de la visión fotópica de los ojos humanos. En los seres humanos, la visión fotópica permite la percepción del color, mediada por células de conos en la retina. El ojo humano utiliza tres tipos de conos para detectar luz en tres bandas de color. Los pigmentos biológicos de los conos presentan valores de absorción máximos a longitudes de onda de aproximadamente 420 nm (azulado-violeta), 534 nm (azulado-verde) y 564 nm (amarillento-verde). Sus intervalos de sensibilidad se solapan para proporcionar visión a lo largo de todo el espectro visible desde aproximadamente 400 nm hasta aproximadamente 700 nm. Los colores se perciben cuando se estimulan los conos, y el color percibido depende de cuánto se estimula cada tipo de cono. El ojo es más sensible a la luz verde (555 nm) porque la luz verde estimula dos de las tres clases de conos casi por igual; por tanto se utiliza la transmisión de luz a 560 nm como base para la caracterización de materiales de circona altamente translúcidos de la presente invención.

65 La opalescencia es una de las características ópticas importantes de la dentición natural cuya replicación es crítica en material de restauración dental estética con el fin de fabricar restauraciones dentales realistas. Este requisito estético se denomina a menudo "vitalidad de una restauración". Es un efecto óptico bien conocido que da como

5 resultado un aspecto azulado en el color reflejado y un aspecto naranja/marrón en el color transmitido. La propiedad opalescente está asociada generalmente con la dispersión de las longitudes de onda más cortas del espectro visible, mediante inclusiones de la(s) segunda(s) fase(s) que presentan un índice de refracción diferente de la fase de matriz. En los dientes humanos, la opalescencia del esmalte natural está relacionada con una dispersión y  
 10 dispersión de luz producida por la compleja organización espacial de los constituyentes elementales del esmalte, nanocristales de hidroxiapatita. Las unidades cristalinas de hidroxiapatita que forman el esmalte humano se disponen en haces o láminas que forman prismas (haces) e interprismas (láminas), que se organizan en una estructura de tipo panal. El tamaño de cristal medio es de 160 nm de largo y 20-40 nm de ancho. A medida que la luz se desplaza a través del esmalte, los prismas dispersan y transmiten la luz de longitud de onda más corta, haciendo al esmalte opalescente.

15 El grado de opalescencia puede cuantificarse mediante una medición de espectrofotometría colorimétrica con un patrón de CIE. Por ejemplo, Lee *et al.* (ver las referencias a continuación) utilizan el "parámetro de opalescencia" (OP) como una medida de la opalescencia. Kobashigawa *et al.* (patente US nº 6.232.367) utilizan la misma fórmula básica, pero la denominan "diferencia de cromaticidad". El parámetro de opalescencia (OP o "diferencia de cromaticidad") se calcula según la siguiente fórmula:

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

20 en la que  $(CIEa_T^* - CIEa_R^*)$  es la diferencia entre los modos de transmisión y reflectancia en la coordenada de rojo-verde  $a^*$ ;  $(CIEb_T^* - CIEb_R^*)$  es la diferencia entre los modos de transmisión y reflectancia en la coordenada de color amarillo-azul  $b^*$ . Utilizando esta fórmula, el OP de la circona "translúcida" del estado de la técnica actual disponible comercialmente se calcula para que esté en el intervalo desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 7. Estos materiales comerciales son claramente no opalescentes. Según los datos de la  
 25 bibliografía, se cree que materiales con bajos valores de OP no son opalescentes. El intervalo de OP medido para esmalte humano claramente opalescente era de 19.8-27.6. Según Kobashigawa, para coincidir con la vitalidad de los dientes naturales, el valor de OP debe ser de por lo menos 9, y preferentemente superior, de modo que el efecto de opalescencia se observe claramente. Por otro lado, no es útil coincidir con valores de OP altos del esmalte humano "tan solo mediante números" puesto que la restauración no se combinará bien con los dientes adyacentes en la boca del paciente.

30 Las siguientes publicaciones se refieren a mecanismos de opalescencia en materiales naturales o sintéticos.

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

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

40 Lee, Y.-K., *et al.* "Measurement of Opalescence of Resin Composites", Dental Materials 21, 1068-1074, (2005)

Lee, Y.-K., *et al.* "Changes in Opalescence and Fluorescence Properties of Resin Composites after Accelerated Aging", Dental Materials 22, 653-660, (2006)

45 Lee, Y.-K., "Influence of Scattering/Absorption Characteristics on the Color of Resin Composites" Dental Materials 23, 124-131, (2007)

Lee, Y.-K., "Measurement of Opalescence of Tooth Enamel", Journal of Dentistry 35, 690-694, (2007)

50 Kobashigawa, A. I. *et al.*, "Opalescent Fillers for Dental Restorative Composites", patente US 6,232,367 B1, (2001)

Peelen, J. G. J. *et al.* "Light Scattering by Pores in Polycrystalline Materials: Transmission Properties of Alumina", Journal of Applied Physics, 45, 216- 220, (1974)

55 Primus, C. M., *et al.* "Opalescence of Dental Porcelain Enamels" Quintessence International, 33, 439-449, (2002)

60 Yu, B., *et al.* "Difference in Opalescence of Restorative Materials by the Illuminant", Dental Materials 25, 1014-1021, (2009)

White *et al.*, Biological Organization of Hydroxyapatite Crystallites into a Fibrous Continuum Toughens and Controls Anisotropy in Human Enamel, J Dent Res 80(1): 321-326, (2001).

65 Sería extremadamente beneficioso disponer de la alta translucidez de la cerámica vidriada combinada con la alta resistencia de la circona tetragonal y la opalescencia que imita a la dentición natural en el mismo material de restauración dental sinterizable por debajo de 1200°C, que puede procesarse para dar una restauración con

circona de contorno completo utilizando equipo y técnicas convencionales tales como sistemas de CAD/CAM dentales, hornos de prensado dental y hornos dentales. Asimismo pueden utilizarse otras técnicas y equipo utilizados satisfactoriamente en otras áreas de la tecnología para la producción en masa de componentes y partes conformadas de manera precisa.

5

## Sumario

Estas y otras características se logran mediante la cerámica dental de circona según la reivindicación 1 y el artículo dental que comprende dicha cerámica dental de circona según la reivindicación 14. La invención asimismo se refiere al método de fabricación de un artículo dental de circona opalescente según la reivindicación 15.

10

En una forma de realización, se utilizan determinados intervalos de condiciones de procesamiento para producir cuerpos de nanocircona que son opalescentes en verde, marrón (presinterizados) y una condición completamente densa tal como se muestra en la figura 2. Los cuerpos de nanocircona opalescentes pueden ser asimismo casi transparentes o altamente translúcidos en todas las fases de procesamiento (transmitancia de luz visible a o superior al 45% y preferentemente superior al 50% a 560 nm para muestras de 1 mm) y dan como resultado en cuerpos de circona tetragonal completamente densos (densidad de por lo menos 99.5% o superior y preferentemente  $\geq 99.9\%$  densos) que además de alta transmitancia de luz asimismo comprenden alta resistencia (por lo menos 800 MPa o resistencia superior y preferentemente  $\geq 1200$  MPa de resistencia) y capacidad de sinterización a temperaturas por debajo de 1200°C en hornos dentales convencionales, lo que es especialmente importante para aplicaciones de restauración dental.

15

20

La figura 1 representa la dependencia espectral (longitud de onda) de la transmitancia de luz dentro del intervalo de luz visible de 400 - 700 nm para una variedad de materiales dentales incluyendo marcas comerciales de circona "translúcida" del estado actual de la técnica fabricadas a partir de polvos Zpex™ y Zpex™ Smile producidos por Tosoh (Japón). La transmitancia de luz de materiales producidos con Zpex™ y Zpex™ Smile medida a 560 nm, la longitud de onda de la luz visible de "significancia fisiológica máxima" mencionada anteriormente, es del 39% y el 46%, respectivamente, para muestras de 1 mm. La diferencia en la transmitancia de luz entre muestras de Zpex™ y Zpex™ Smile está relacionada con su contenido en itria ( $Y_2O_3$ ) y la composición de fases resultante: mientras que Zpex™, compuesto por circona que comprende el 3% en moles de  $Y_2O_3$ , es tetragonal, Zpex Smile, compuesto por circona (~5.3% en moles de  $Y_2O_3$ ), comprende tanto fases tetragonales como cúbicas, por tanto es más translúcido pero solo la mitad de fuerte que la circona tetragonal (~1200 MPa frente a ~600 MPa, respectivamente). Ambos materiales así como otros materiales comerciales de circona son claramente no opalescentes.

25

30

Al comparar las curvas presentadas en la figura 1, resulta evidente que los materiales de nanocircona opalescentes de la presente invención presentan curvas de transmitancia espectral más pronunciadas tal como se mide en el modo de transmitancia mediante un espectrómetro de luz visible convencional equipado con una esfera de integración. Esto es coherente con el hecho de que al ser opalescentes, los materiales de nanocircona de la presente invención dispersan la luz azul, es decir longitudes de onda más cortas, preferentemente, mientras que permiten que la luz roja amarillenta, es decir longitudes de onda más largas, se transmita a su través con dispersión limitada. Por tanto, permite definir sus propiedades ventajosas de transmitancia de luz como superiores a 45% y preferentemente superiores a 50% en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona no sombreada o "coloreada de manera natural" y superiores a 35% y preferentemente superiores a 40% en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona sombreada dopada deliberadamente con iones de coloración tales como Fe, Cr, Ni, Co, Er, Mn y otros iones/óxidos enumerados en las patentes US nº 6.713.421 y nº 8.178.012. Normalmente, la transmitancia de luz de la circona sombreada es el 5-10% inferior a la transmitancia de luz de la circona no sombreada o "coloreada de manera natural".

35

40

45

En la nanocircona tetragonal de la presente invención, se cree que la opalescencia procede de la interacción de la luz visible con la estructura cristalina específica y las distribuciones de tamaño de grano/poro. En particular, se especula que la dispersión se produce principalmente debido a la existencia de birrefringencia dependiente del tamaño de grano y/o poros residuales y las diferencias asociadas en el índice de refracción entre los poros y la matriz de circona tetragonal o entre diferentes orientaciones cristalográficas en una estructura reticular cristalina de unidades cristalinas de nanocircona individuales. En este complejo fenómeno óptico o combinación de fenómenos ópticos que dan como resultado opalescencia, tanto la porosidad total como la distribución de tamaño de poro afectan a la dispersión relacionada con los poros en todas las fases de procesamiento de nanocircona desde cuerpos verdes a marrones hasta sinterizados; mientras que la contribución de la birrefringencia intrínseca a la circona tetragonal es dependiente de la distribución de tamaño de grano en cuerpos parcial o completamente sinterizados. Normalmente los tamaños de poro y grano en materiales compactos de nanocircona bien formados son de la misma escala y aumentan simultáneamente con la densificación y el crecimiento de granos. El nivel deseado de opalescencia existe solo para una combinación específica de porosidad y distribuciones de tamaño de poro/grano. La dispersión selectiva de solo las longitudes de onda cortas de la luz visible es la clave para lograr una combinación de opalescencia óptica y un alto nivel de translucidez. Puede especularse que uno de los modelos de dispersión aplicables es la dispersión de Rayleigh, en la que el tamaño de las especies únicamente de dispersión es mucho más pequeño que la longitud de onda incidente, la intensidad de la dispersión (I) es fuertemente dependiente de la longitud de onda y la intensidad dispersada en las direcciones tanto hacia delante como hacia

50

55

60

65

- atrás son iguales para una longitud de onda específica. Según la teoría de la dispersión de Rayleigh, el hecho de que la sección transversal de la dispersión  $\sigma_s$  sea proporcional a  $\lambda^{-4}$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente, explica por qué las longitudes de onda más cortas (azul) se dispersan más fuertemente que las longitudes de onda más largas (rojo). Por ejemplo, el mismo centro/sitio de dispersión a nanoescala dispersaría una longitud de onda a 430 nm (en el intervalo del azul) en un factor de 6 veces más eficazmente en comparación con una longitud de onda de 680 nm (en el intervalo del rojo). Como resultado, un observador encontrará que las muestras parecen de un color azulado cuando se observan desde el mismo lado de la fuente de luz mientras que parecen amarillentas y rojizas cuando se observan desde el lado opuesto de la fuente de luz. Esta característica única de los materiales de nanocircona de la presente invención se produce únicamente para materiales de partida y métodos de procesamiento específicos descritos a continuación que dan como resultado tales distribuciones de tamaño de grano y poro específicas durante una transición desde una fase transparente a una translúcida dentro del intervalo de tamaño de grano global de 10 nm a 300 nm y un tamaño de poro final principalmente mayor de 25 nm, y preferentemente mayor de 30 nm siendo la porosidad total inferior a 0.5% y preferentemente inferior a 0.1% (en los cuerpos de nanocircona completamente densos). El tamaño de grano medio en la circona opalescente translúcida de la presente invención tal como se mide según el método de prueba de la norma ASTM E112 - 12 es de desde 40 nm hasta 150 nm, preferentemente desde 50 hasta 100 nm, y todavía más preferentemente desde 50 hasta 80 nm.
- Los materiales de la presente invención son especialmente útiles para restauraciones de contorno completo combinando la resistencia de la circona con la estética de referentes de cerámica vidriada.
- En diversas formas de realización, las restauraciones dentales que comprenden nanocircona opalescente pueden conformarse mediante fresado, moldeo por inyección, deposición electroforética, colada de gel, etc.
- Las restauraciones dentales de nanocircona opalescente de la presente invención comprenden las siguientes características clave:
- Opalescente con valores de OP por encima de 9 y preferentemente por encima de 12.
- Casi transparente o altamente translúcida en condición sombreada o no sombreada (natural): Transmitancia de luz de por lo menos el 45% y preferentemente superior al 50% a una longitud de onda de 560 nm o incluso en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona no sombreada o "coloreada de manera natural" para muestras de 1 mm; y superior al 35% y preferentemente superior al 40% a 560 nm o incluso en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona sombreada dopada deliberadamente con iones de coloración para muestras de 1 mm.
- Predominantemente tetragonal, es decir, la fase principal es circona tetragonal (menos del 10% cúbica) y preferentemente YTPZ, es decir, policristal de circona tetragonal estabilizada con itria con contenido de  $Y_2O_3$  dentro del intervalo de desde el 0 hasta el 3% en moles.
- Tamaño de grano dentro del intervalo global de desde 10 nm hasta 300 nm, o de 20 nm a 250 nm, en condición completamente sinterizada tal como se confirma mediante análisis de superficies de fractura (ver la superficie de fractura representativa en las figuras 11A, 11B y 11C).
- El tamaño de grano medio en circona opalescente translúcida de la presente invención tal como se mide según el método de prueba de la norma ASTM E112 (o EN 623-3) es de desde 40 nm hasta 150 nm, preferentemente desde 50 hasta 100 nm y todavía más preferentemente desde 50 hasta 80 nm.
- Tamaño de poro principalmente mayor de 25 nm, preferentemente 30 nm cuando la densidad es superior a 99.5%. Todavía más preferentemente que la porosidad sea inferior a 0.1% (densidad  $\geq$  99.9% de la densidad teórica) para lograr una transmitancia de luz visible máxima.
- Fuerte, resistencia a la flexión según la norma ISO 6872 de por lo menos 800 MPa o superior, y preferentemente  $\geq$ 1200 MPa de resistencia; y todavía más preferentemente  $\geq$ 2 GPa de resistencia.
- Sinterizable a temperaturas  $<$ 1200°C utilizando hornos dentales convencionales u hornos dentales de microondas.
- Conformada mediante CAD/CAM, EPD, LPIM, prensado térmico dental (como lingotes de cerámica vidriada) similar a LPIM y colada de gel utilizando moldes de RP.
- La circona puede incluir un aditivo estabilizante seleccionado de entre Y, Ce, Mg, o mezclas de los mismos, u otro aditivo estabilizante conocido.
- Los números e intervalos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones pueden cubrir valores obtenidos aplicando las reglas habituales de redondeo y/o hasta +/-5%.

**Breve descripción de los dibujos**

Las formas de realización de la presente invención se entenderán y apreciarán más claramente mediante la siguiente descripción detallada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

5 La figura 1 representa la dependencia espectral (longitud de onda) de la transmitancia de luz dentro del intervalo de luz visible de 400 - 700 nm para una variedad de materiales dentales incluyendo marcas comerciales de circona "translúcida" del estado actual de la técnica fabricadas a partir de polvos Zpex™ y Zpex™ Smile producidos por Tosoh (Japón).

10 La figura 2 representa la transición de material de nanocircona tetragonal de esta invención desde fase verde casi transparente hasta completamente densa translúcida.

15 Las figuras 3A y 3B comparan la transmitancia de luz y opalescencia de los materiales de nanocircona de la presente invención en condición verde, marrón y completamente densa con materiales comerciales de circona dental en una condición completamente densa.

La figura 4 representa un diagrama de flujo genérico del método de procesamiento de la presente invención.

20 La figura 5 representa un diagrama de flujo de una forma de realización del procedimiento según la presente invención.

La figura 6 representa una carilla realizada en nanocircona completamente densa de la presente invención que presenta opalescencia claramente visible.

25 La figura 7 representa una microestructura de un cuerpo de nanocircona opalescente densa al 99.9% con un tamaño de grano medio de 136 nm sinterizada en un horno dental convencional según la presente invención tal como se describe en el ejemplo 1A.

30 La figura 8 muestra una microestructura de un cuerpo de nanocircona opalescente densa al 99.9% con un tamaño de grano medio de 112 nm sinterizada en un horno dental convencional según la presente invención tal como se describe en el ejemplo 1C.

35 La figura 9 representa una microestructura de un cuerpo de nanocircona opalescente densa al 99.9% con un tamaño de grano medio de 108 nm sinterizada en un horno dental convencional según la presente invención tal como se describe en el ejemplo 2A con un poro de por lo menos 35 nm marcado en la micrografía de SEM.

40 La figura 10 representa una microestructura de un cuerpo de nanocircona opalescente densa al 99.9% con un tamaño de grano medio de 91 nm sinterizada en un horno de microondas híbrido según la presente invención tal como se describe en el ejemplo 4B.

45 Las figuras 11A, 11B y 11C representan unas superficies de fractura de algunos de los materiales de nanocircona de la presente invención a diversos aumentos que ilustran el intervalo de tamaño de grano típico y nanoporos ocasionales con tamaños que oscilan entre 30 nm y 100 nm.

La figura 12 representa la transición de cuerpos de nanocircona transparentes a opacos producidos a partir de una suspensión a base de disolvente orgánico de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o cualquier otro estabilizador de fase tetragonal.

50 La figura 13A representa la distribución de tamaño de partícula de una suspensión de nanocircona concentrada hasta ~17% en volumen a partir de una suspensión al 4.5% en volumen antes de (1) y después de la molienda de desgaste ("attrition") (2).

55 La figura 13B representa el tamaño de partícula de una suspensión de nanocircona a ~17% en volumen tal como se percibe antes de (1) y después de la molienda de desgaste (2).

**Descripción detallada**

60 Se encontró sorprendentemente que, dentro de un determinado intervalo de condiciones de procesamiento y tamaños de partícula de partida, los cuerpos de nanocircona resultantes son opalescentes en la condición verde, marrón (o presinterizada) y, lo más importante, en condición completamente densa. Los cuerpos de nanocircona opalescente pueden ser asimismo casi transparentes o altamente translúcidos en todas las fases del procesamiento y dan como resultado cuerpos completamente densos (densos a ≥99.5%) que además de una alta transmitancia de luz asimismo comprenden una alta resistencia (≥800 MPa e incluso en exceso de 2 GPa) y pueden sinterizarse a temperaturas por debajo de 1200°C en hornos dentales convencionales, lo que es especialmente importante para aplicaciones de restauración dental. Los materiales de la presente invención son especialmente

útiles para restauraciones de contorno completo combinando la resistencia de la circona con la estética de referentes de cerámica vidriada. Las restauraciones dentales que comprenden nanocircona opalescente pueden conformarse mediante mecanizado/fresado, moldeo por inyección, prensado térmico dental, deposición electroforética, colada de gel y otras tecnologías dentales o tecnologías utilizadas en la industria en general para conformar cerámica de alto rendimiento. Específicamente, pueden formarse piezas en bruto de CAD/CAM mediante colada en barbotina (materiales nanoparticulados más gruesos solo), colada centrífuga, colada por goteo, moldeo por inyección, prensado con filtro y deposición electroforética (EPD).

Es la distribución de tamaño de poro y/o distribución de tamaño de grano específica lo que se cree que hace que la circona tetragonal predominantemente de una sola fase de esta invención sea tanto altamente translúcida como opalescente. Puede especularse que, con el fin de generar opalescencia en una nanocircona completamente densa, por lo menos una porción, preferentemente una porción principal de las especies de dispersión (por ejemplo granos tetragonales con índice de refracción anisotrópico y nanoporos ocasionales) forman alguna clase de "subestructura reticular óptica" y presentan un diámetro o tamaño característico dentro de un intervalo específico, bastante estrecho. Dentro de este intervalo, las especies de dispersión son lo suficientemente grandes como para provocar una dispersión adecuada de la luz azul pero lo suficientemente pequeñas como para no provocar mucha dispersión de la luz amarilla-roja, lo que puede explicarse mediante el modelo de dispersión de Rayleigh. La aproximación de Rayleigh puede aplicarse generalmente a especies de dispersión mucho menores que la longitud de onda de la luz o específicamente para efectos de birrefringencia cuando el tamaño de grano tetragonal es por lo menos un orden de magnitud menor que la longitud de onda de la luz visible. El modelo de Mie no está restringido por el tamaño de grano. Ambos modelos coinciden cuando el tamaño de grano es menor de 50 nm. Se logrará una opalescencia maximizada cuando las especies de dispersión presentes estén aproximadamente o justo por debajo de la transición de tamaños entre los modelos de Rayleigh y de Mie (donde comienzan a divergir). Puede especularse además que, una vez que su tamaño supera el intervalo de transición, el efecto de opalescencia desaparecerá en gran parte a medida que esté operativo el mecanismo de dispersión de Mie dependiente de una longitud de onda menor. Este límite de tamaño superior para la opalescencia está impuesto por diferencias en el índice de refracción entre los poros y la matriz de circona tetragonal y/o entre diferentes orientaciones cristalográficas en una estructura reticular cristalina de unidades cristalinas de nanocircona individuales. Además, otro factor crítico que impone un límite superior en el tamaño de las especies de dispersión (principalmente granos ya que la porosidad residual es mínima) es la alta transparencia requerida para cerámica dental estética. Asimismo el sombreado de la nanocircona disminuye aún más invariablemente la transmitancia global de luz visible imponiendo restricciones adicionales en la distribución de tamaño de grano para lograr la misma transmitancia de luz. Normalmente, la transmitancia de luz de la circona sombreada es aproximadamente un 5-10% inferior a la transmitancia de luz de la circona no sombreada o "coloreada de manera natural".

La opalescencia y otras propiedades físicas de los materiales de la presente invención pueden cuantificarse dentro de los siguientes intervalos:

Propiedad	Intervalo amplio	Intervalo preferido
Composición de fases y química	Predominantemente circona tetragonal con menos de 15% de fase monoclinica y cúbica combinadas.	YTZP (policristal de circona tetragonal estabilizada con itria) con 0-3% en moles de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Opalescencia	Visualmente opalescente con valores de OP por encima de 9	Valores de OP preferentemente por encima de 12
Casi transparente o altamente translúcida en la condición sombreada o no sombreada (natural)	Transmitancia de luz superior a 45% a una longitud de onda de 560 nm o incluso en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona no sombreada o "coloreada de manera natural"; y superior a 35% a 560 nm o incluso en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona sombreada dopada deliberadamente con iones de coloración (para coincidir con los estándares de sombra interna o externa que se aproximan a los colores de los dientes)	Preferentemente transmitancia de luz superior a 50% a una longitud de onda de 560 nm o incluso en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona no sombreada o "coloreada de manera natural"; y superior a 40% a 560 nm o incluso en el intervalo espectral completo de 560 nm a 700 nm para nanocircona sombreada dopada deliberadamente con iones de coloración (para coincidir con los estándares de sombra interna o externa que se aproximan a los colores de los dientes).
Intervalo de tamaño de grano global en la condición completamente sinterizada	Por lo menos 95% de los granos por volumen presentan un tamaño (o diámetro) de desde 10 nm hasta 300 nm, o un tamaño (diámetro) de 20 nm a 250 nm	Todos los granos presentan un tamaño (o diámetro) de desde 10 nm hasta 300 nm

Propiedad	Intervalo amplio	Intervalo preferido
Tamaño de grano medio medido según el método de prueba de la norma ASTM E112 (o EN 623-3)	Desde 40 nm hasta 150 nm,	Preferentemente desde 50 hasta 100 nm, y todavía más preferentemente desde 50 hasta 80 nm.
Densidad/porosidad residual en la condición completamente sinterizada	Tamaño de poro principalmente mayor de 30 nm en el que la densidad es superior a 99.5%.	Todavía más preferentemente que la porosidad sea inferior a 0.1% (densidad $\geq$ 99.9% de la densidad teórica)
Resistencia a la flexión	Resistencia a la flexión según la norma ISO 6872 de por lo menos 800 MPa o superior	Preferentemente $\geq$ 1200 MPa de resistencia a la flexión; y todavía más preferentemente $\geq$ 2 GPa de resistencia a la flexión
Sinterizable a temperaturas $<1200^{\circ}\text{C}$ sin aplicación de presión externa (sinterización sin presión)	Sinterizable a temperaturas $<1200^{\circ}\text{C}$ utilizando hornos dentales convencionales u hornos dentales de microondas	Sinterizable a temperaturas $\leq 1150^{\circ}\text{C}$ utilizando hornos dentales convencionales u hornos dentales de microondas
Conformada mediante CAD/CAM, EPD, LPIM, prensado térmico dental (como lingotes de cerámica vidriada) similar a LPIM y colada de gel utilizando moldes de RP	El modo preferido es mecanizado de piezas en bruto parcialmente sinterizadas formadas mediante colada en barbotina (uso limitado - para materiales nanoparticulados más gruesos solo), colada centrífuga, colada por goteo, colada de gel, moldeo por inyección, prensado con filtro y deposición electroforética (EPD)	

Para ilustrar adicionalmente las propiedades ventajosas enumeradas en la tabla anterior, las figuras 3A y 3B comparan la transmitancia de luz y la opalescencia de los materiales de nanocircona de la presente invención con materiales comerciales de circonita dental.

5

En una forma de realización preferida, el procedimiento representado esquemáticamente en la figura 4 dará como resultado piezas en blanco fresables verdes o presinterizadas (marrones) que pueden procesarse adicionalmente en artículos dentales tales como restauraciones dentales (piezas en bruto, FPD (dentaduras parciales fijas) de contorno completo, puentes, puentes de implante, armazones de múltiples unidades, pilares, coronas, coronas parciales, carillas, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, retenes de ortodoncia, mantenedores de espacio, instrumentos de reemplazo dental, férulas, dentaduras, columnas, dientes, fundas, revestimientos, facetas, implantes, cilindros y conectores) utilizando sistemas de CAD/CAM dentales disponibles comercialmente. En las formas de realización alternativas, los artículos dentales pueden formarse directamente a partir de una suspensión mediante EPD, colada de gel en los moldes alargados formados por prototipado rápido (RP). En otra forma de realización alternativa, los materiales nanoparticulados de la presente invención pueden proporcionarse como materia prima para moldeo por inyección. En este último caso, los moldes alargados para moldeo por inyección a baja presión (LPIM) pueden formarse mediante RP. El RP es útil para formar moldes que están alargados para compensar la retracción por sinterización isotrópica de los materiales de la presente invención cuando se sinterizan desde un estado verde o presinterizado hasta una densidad completa.

10

15

20

Es importante observar que se produjeron cuerpos de nanocircona tetragonal altamente translúcidos a partir de dos tipos de suspensiones de nanocircona que comprenden el amplio intervalo de escenarios de procesamiento tal como se representa en el diagrama de flujo de la figura 4. Suspensiones de nanocircona Pixelligent (Pixeligent Technologies, Baltimore, MD) de base orgánica (el 0% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) con carga de sólidos de  $\sim 14\%$  en volumen y suspensión MEL (MEL Chemicals, Flemington, NJ) de base acuosa suspensión de 3Y-TZP (el 3% en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) con carga de sólidos de  $\sim 5\%$  en volumen.

25

### Ejemplos

Los ejemplos no limitativos que ilustran algunas de las formas de realización y características de la presente invención se dilucidan adicionalmente en las figuras 6-13. Se recibieron suspensiones de nanocircona disponibles comercialmente de diversos fabricantes. Las suspensiones más útiles comprenden preferentemente nanopartículas bien dispersadas con un tamaño de partícula primaria medio de  $\leq 20$  nm y preferentemente  $\leq 15$  nm. En ciertos casos, asimismo pueden utilizarse nanosuspensiones que comprenden nanopartículas parcialmente aglomeradas y/o asociadas con un tamaño particulado medio de hasta 40-80 nm. Esto último requerirá molienda de desgaste para desaglomerar y triturar las nanopartículas hasta el intervalo de tamaño requerido. La concentración de circonita de partida es habitualmente baja, por ejemplo 5% en volumen, pero asimismo están disponibles suspensiones concentradas de algunos fabricantes (ver la figura 13B). Estas suspensiones concentradas pueden contener dispersantes patentados. El medio líquido de la suspensión es preferentemente agua, y asimismo pueden ser disolventes orgánicos, por ejemplo etanol, metanol, tolueno, dimetilformamida, etc.

35

40

o mezclas de tales. La suspensión se estabilizó mediante la adición de dispersantes y ajuste del pH. Un dispersante utilizado para estabilizar nanosuspensiones en los ejemplos a continuación era uno de los siguientes: Poli(etilenimina), ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético o ácido 2-(2-metoxietoxi)acético. La cantidad de dispersantes en peso de circona sólida no era mayor de 10% (por ejemplo, desde 0.5% en peso hasta 10% en peso). Los valores de pH de la suspensión estaban en el intervalo de 2 a 13. Puede aplicarse centrifugación y/o molienda de desgaste para eliminar y/o romper la porción aglomerada/agregada de los sólidos antes de o después de estabilizar las suspensiones. En algunos casos, pueden añadirse aglutinantes a la suspensión con el fin de potenciar la resistencia de la colada. Las suspensiones se concentraron entonces eliminando por evaporación los disolventes a temperatura elevada con o sin ayuda de vacío. Tras la concentración, la suspensión estará por encima de 10% en volumen, por ejemplo preferentemente por lo menos 14% en volumen, preferentemente 16%, todavía más preferentemente 18% en volumen, y hasta 50% en volumen dependiendo de los requisitos de los métodos de formación. Tras la concentración, la viscosidad (medida a 25°C) de las suspensiones concentradas antes de la colada estará muy por debajo de 100 cP y en la mayoría de los casos por debajo de 30 cP, todavía más preferentemente la viscosidad debe estar en o por debajo de 15 cP ya que este nivel de viscosidad produjo los mejores resultados de colada. Asimismo puede utilizarse molienda de desgaste durante o después del proceso de concentración principalmente para descomponer aglomerados y agregados y algunas veces reducir el tamaño de partícula.

Las suspensiones concentradas de circona con cargas de sólidos deseadas se utilizaron entonces para colar cuerpos verdes de circona. Los métodos de formación incluyen: colada en barbotina, colada de gel, deposición electroforética, colada por goteo, prensado con filtro, moldeo por inyección y colada centrífuga así como otros métodos de formación aplicables conocidos. Tras colar, los cuerpos verdes se secaron en un entorno de temperatura, presión y humedad controladas para garantizar la formación de artículos sin grietas. Las condiciones de secado están impuestas habitualmente por las dimensiones de los artículos: por ejemplo artículos más gruesos requieren un tiempo de secado más prolongado para impedir el agrietamiento. Tras secarse, los cuerpos verdes presentaban por lo menos 35%, preferentemente 45%, más preferentemente más de 50% de la densidad teórica. Los cuerpos verdes secados se quemaron para eliminar las especies orgánicas incluyendo dispersantes, aglutinantes y cualquier otro aditivo. La temperatura de quemado máxima no fue superior a 700°C, preferentemente desde 500°C hasta 600°C. Puede llevarse a cabo una presinterización opcional a temperaturas de hasta 850°C. Tras quemar, los artículos, denominados cuerpos "marrones", se sinterizaron entonces a temperaturas inferiores a 1200°C para alcanzar la densidad completa. La sinterización puede llevarse a cabo en hornos dentales, hornos de alta temperatura tradicionales u hornos de microondas híbridos. La densidad de los artículos sinterizados se midió mediante el método de Arquímedes utilizando agua como medio de inmersión. La densidad relativa, calculada utilizando un valor de densidad teórica de 6.08 g/cm<sup>3</sup>, es habitualmente ≥ 99.5% en artículos completamente sinterizados en la presente invención.

Las muestras completamente sinterizadas se trituraron entonces hasta 1.0 mm para la medición de la propiedad óptica. Se midieron la transmitancia y reflectancia mediante un espectrofotómetro Konica Minolta CM-3610d, según la escala de color CIELAB en el modo de reflectancia y transmitancia en relación con el iluminador convencional D65. El diámetro de abertura fue de 11 mm para la medición de la reflectancia y de 20 mm para la medición de la transmitancia. Se repitieron las mediciones cinco veces para cada muestra y los valores se promediaron para conseguir la lectura final. La transmitancia de los cuerpos verdes a través de un grosor de 1 mm fue de por lo menos 50% a 560 nm, y fue de por lo menos 45% para los cuerpos marrones.

El parámetro de opalescencia se calculó como:

$$OP = [(CIE_{aT}^* - CIE_{aR}^*)^2 + (CIE_{bT}^* - CIE_{bR}^*)^2]^{1/2},$$

mientras que  $(CIE_{aT}^* - CIE_{aR}^*)$  es la diferencia entre los modos de transmisión y reflectancia en la coordenada de rojo-verde,  $a^*$ , del espacio de color CIE L\*a\*b\*;  $(CIE_{bT}^* - CIE_{bR}^*)$  es la diferencia entre los modos de transmisión y reflectancia en la coordenada de color amarillo-azul,  $b^*$ , del espacio de color CIE L\*a\*b\*.

Las mediciones de resistencia a la flexión biaxial se realizaron mediante una máquina de pruebas MTS Q sobre muestras de disco con un grosor de  $1.2 \pm 0.2$  mm según la norma ISO6872-2008. Las muestras sinterizadas asimismo se pulieron, se grabaron térmicamente y se obtuvieron imágenes de las mismas bajo microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Zeiss Sigma. Se calculó el tamaño de grano medio mediante el método de la ordenada en el origen según la norma ASTM E112-12.

### Ejemplo 1

Se recibieron 2 kg de suspensión acuosa al 5% en volumen de material nanoparticulado de circona estabilizada con itria (3% en moles) de Mel Chemicals (Flemington, NJ). Se desaglomeró esta suspensión centrifugando a 7000 rpm durante 40 minutos. Entonces se estabilizó la suspensión añadiendo 2% de dispersantes en peso de circona sólida. El pH de tal suspensión estabilizada era de 2.5. Se concentró esta suspensión desde el 5% en volumen hasta 18% en volumen de carga de sólidos con un evaporador de vacío Ika RV10 a 40°C y 40 mbar durante aproximadamente 4 horas. Se prepararon moldes de PTFE cilíndricos de desde 18 mm hasta 32 mm de

diámetro y 10 mm de altura, y se vertió la suspensión de circona en los moldes. Se aplicaron de 5 a 15 g de suspensión a cada molde dependiendo del grosor final deseado. Entonces se pusieron los moldes con suspensión en una cámara ambiental para el curado y secado. Durante las primeras 72~120 horas, la humedad estuvo por encima de 85% y la temperatura fue de aproximadamente 25°C. El tiempo de secado se determinó mediante el grosor de las muestras. Las muestras más gruesas tardaron más tiempo en secarse sin generar grietas. Entonces, la humedad ambiental se disminuyó gradualmente hasta aproximadamente 20%, cuando el contenido en agua final en los cuerpos verdes alcanzó menos de 4% en peso. Los cuerpos verdes así formados presentaban ~49% de la densidad teórica. La transmitancia era de 58% para un cuerpo verde de 2 mm de grosor a 560 nm. Los cuerpos verdes secados se quemaron mediante calentamiento a una velocidad de 0.5°C/min hasta 550°C y manteniendo durante 2 horas. Los cuerpos marrones, de 1.8 mm de grosor, presentaban una transmitancia de 49% a 560 nm. Entonces se sinterizaron los cuerpos marrones en un horno dental (Programat P500, Ivoclar Vivadent AG) a una velocidad de incremento de 10°C/min hasta 1150°C, mantenida durante 2 horas, y luego se enfriaron de manera natural al aire. Tras sinterizar, las muestras de disco presentaban desde 12 hasta 23 mm de diámetro y 1.5 mm de grosor, con una densidad relativa de 99.98%. Probablemente debido a la contaminación por Fe, Ni o Cr del equipo de acero inoxidable utilizado en la fabricación de las suspensiones de nanocircona de partida, todas las muestras completamente sinterizadas en el ejemplo 1 al ejemplo 6 aparecieron teñidas, es decir, perceptiblemente de un color amarillo-parduzco con un tono que se asemeja al color de los dientes naturales.

Entonces se trituraron las muestras hasta un grosor de 1.0 mm para las mediciones de transmitancia y reflectancia. La transmitancia de tales muestras “teñidas” era de 37.7% y el factor de opalescencia era de 13.6. En la figura 7 se muestra una imagen de SEM de una sección transversal pulida y grabada térmicamente, y el tamaño de grano medio es de 136 nm. La resistencia a la flexión biaxial es de  $2108 \pm 386$  MPa.

En los siguientes experimentos en paralelo, todas las condiciones de procesamiento permanecieron idénticas, excepto que se modificaron las condiciones de sinterización y/o quemado de los aglutinantes.

Para el ejemplo 1B, la sinterización se llevó a cabo a 1125°C durante 2 horas.

En los ejemplos 1C a 1F, se adaptó un método de sinterización de 2 etapas, calentando las muestras hasta una temperatura superior (por ejemplo 1125°C, 1150°C) durante un tiempo muy corto (por ejemplo 6 segundos), y luego disminuyendo rápidamente hasta una temperatura inferior (por ejemplo 1075°C, 1050°C) y manteniendo durante un periodo de tiempo prolongado.

En el ejemplo 1C, la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 1125°C a una velocidad de 10°C/min y se mantuvo a 1125°C durante 6 segundos; luego se enfrió hasta 1075°C rápidamente y se mantuvo a 1075°C durante 20 horas. En la figura 8 se muestra una imagen de SEM de una sección transversal grabada térmicamente y pulida, y el tamaño de grano medio es de 112 nm. La resistencia a la flexión biaxial es de  $1983 \pm 356$  MPa.

En ejemplo 1D, la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 1150°C a una velocidad de 10°C/min y se mantuvo a 1150°C durante 6 segundos; luego se enfrió hasta 1075°C rápidamente y se mantuvo a 1075°C durante 20 horas. La resistencia a la flexión biaxial es de  $2087 \pm 454$  MPa.

En el ejemplo 1E, la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 1125°C a una velocidad de 10°C/min y se mantuvo a 1125°C durante 6 segundos; luego se enfrió hasta 1075°C rápidamente y se mantuvo a 1075°C durante 15 horas.

En el ejemplo 1F, la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 1125°C a una velocidad de 10°C/min y se mantuvo a 1125°C durante 10 segundos; luego se enfrió hasta 1075°C rápidamente y se mantuvo a 1075°C durante 20 horas.

En otro experimento en paralelo, las condiciones de quemado de aglutinantes se alteraron. El ejemplo 1G se procesó con todas las condiciones idénticas al ejemplo 1C, excepto porque la temperatura de quemado máxima se elevó desde 550°C hasta 700°C.

Los resultados de las mediciones de densidad, resistencia a la flexión biaxial, tamaño de grano, transmitancia de luz y opalescencia se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	Dispersante	Carga de sólidos (% en volumen)	Sinterización	Densidad relativa, %	Resistencia a la flexión biaxial (MPa)	Tamaño de grano medio (nm)	Transmisión de luz a 560 nm	Color	Factor de opalescencia
1A	2%	18	1150/2 h	99.98	2108 ± 386	136	38	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	14
1B	2%	18	1125/2 h	99.96	-	114	38	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	14
1C	2%	18	1125/6 s-1075/20 h	99.95	1983±356	112	40	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	15
1D	2%	18	1150/6 s-1075/20 h	99.90	2087 ± 454	-	39	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
1E	2%	18	1125/6 s-1075/15 h	99.91	-	-	39	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	14
1F	2%	18	1125/10 s-1075/20 h	99.92	-	-	38	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	15
1G	2%	18	1125/6 s-1075/20 h	99.92	-	-	39	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	13
2A	2%	18	1100/4 h	99.94	-	108	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
2B	2%	18	1125/2 h	99.94	-	-	38	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
2C	2%	18	1100/3 h	99.96	-	-	39	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	14
2D	(2+3)%	18	1125/2 h	99.90	-	-	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
2E	4%	18	1125/2 h	99.92	-	119	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
3A	2%	14	1150/2 h	99.92	-	131	37	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
3B	2%	14	1125/6 s-1075/20 h	99.91	-	107	39	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-

Ejemplo	Dispersante	Carga de sólidos (% en volumen)	Sinterización	Densidad relativa, %	Resistencia a la flexión biaxial (MPa)	Tamaño de grano medio (nm)	Transmisión de luz a 560 nm	Color	Factor de opalescencia
4A	2%	18	1125C/2 h	99.86	-	-	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
4B	2%	18	1125/6 s-1075/20 h	99.92	-	91	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
5	2%	18	1150/2 h	99.50	-	-	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-
6	2%	18	1150/2 h	99.90	-	-	-	amarillo-parduzco, tono similar a los dientes	-

### Ejemplo 2

- 5 Las etapas de preparación y concentración de la suspensión fueron idénticas al ejemplo 1A. Después de la concentración y antes de la colada, se llevó a cabo una etapa de adición, molienda de desgaste, utilizando un molino de desgaste Netzsch MiniCer. La suspensión concentrada se molió con 200, 100 o 50  $\mu\text{m}$  de perlas de circona estabilizada con itria a una velocidad de rotación de 3000 rpm. Después de la molienda de desgaste, la suspensión se coló en moldes de PTFE, se secó y se quemó en los mismos procedimientos que en el ejemplo 1A.
- 10 Para el ejemplo 2A, el tiempo de molienda de desgaste fue de 1 hora, y los cuerpos marrones se sinterizaron a 1100°C durante 4 horas.
- Para el ejemplo 2B, el tiempo de molienda de desgaste fue de 1.5 horas, y los cuerpos marrones se sinterizaron a 1125°C durante 2 horas.
- 15 Para el ejemplo 2C, el tiempo de molienda de desgaste fue de 1.5 horas, y los cuerpos marrones se sinterizaron a 1100°C durante 3 horas.
- 20 Para el ejemplo 2D, después de la molienda de desgaste original durante 1.5 horas a 3000 rpm en el molino de desgaste, se añadió un 3% en peso adicional (según el peso de la circona) de aditivos a la suspensión. La molienda de desgaste continuó otra hora. La suspensión se coló en moldes, se secó y se quemó en los mismos procedimientos que en el ejemplo 1A. La muestra se sinterizó entonces a 1125°C durante 2 horas.
- 25 Para el ejemplo 2E, las etapas de preparación y suspensión fueron idénticas al ejemplo 1A excepto porque se utilizó el 4% en peso de dispersante. Después de la concentración, se realizó la molienda de desgaste durante 3 horas. Las muestras se sinterizaron a 1125°C durante 2 horas.
- 30 Se midieron la densidad, las propiedades ópticas y el tamaño de grano y se registraron en la tabla 1. En la figura 9 se muestra una imagen de SEM del ejemplo 2A, en donde se observó un diámetro de poro de  $\sim 35$  nm. Todas las muestras son visualmente opalescentes.

### Ejemplo 3

- 35 En la etapa de estabilización, se utilizó un dispersante diferente del 2% en peso en comparación con el ejemplo 1A, y se concentró la suspensión hasta el 14% en volumen. Después de la concentración, se coló la suspensión en los moldes. El secado y quemado se llevaron a cabo con procedimientos idénticos al ejemplo 1A.
- Para el ejemplo 3A, la muestra se calentó hasta 1150°C a 10°C/min y se mantuvo durante 2 horas.
- 40 Para el ejemplo 3B, la muestra se calentó hasta 1125°C con una velocidad de 10°C/min y se mantuvo a 1125°C durante 10 segundos; luego se enfrió hasta 1075°C rápidamente y se mantuvo a 1075°C durante 20 horas.
- 45 Se midieron la densidad, las propiedades ópticas y el tamaño de grano y se registraron en la tabla 1. Todas las muestras eran visualmente opalescentes.

**Ejemplo 4**

Las condiciones de estabilización, concentración y procesamiento de la suspensión son idénticas a ejemplo 1A excepto porque los cuerpos marrones se sinterizaron en un horno de alta temperatura asistido por microondas, MRF 16/22, Carbolite, Hope Valley, RU.

En el ejemplo 4A, la muestra se calentó a 10°C/min hasta 1125°C en modo controlado por sensor de IR, con microondas encendidas después de 700°C en modo automático. Entonces, la muestra permaneció a 1125°C bajo 500 W de microondas durante 2 horas. La muestra se enfrió de manera natural.

En el ejemplo 4B, la muestra se calentó a 10°C/min hasta 1125°C en modo controlado por sensor de IR durante 6 s, y luego se mantuvo a 1075°C durante 20 h. Durante el calentamiento, las microondas se iniciaron a 700°C en modo automático, y durante la permanencia las microondas se fijaron manualmente a 200 W.

Se midieron la densidad y el tamaño de grano y se registraron en la tabla 1. La figura 10 muestra la microestructura del ejemplo 4B con un tamaño de grano medio de 91 nm y una densidad del 99.92%. Todas estas muestras sinterizadas son visualmente opalescentes.

**Ejemplo 5**

Se recibieron 500 g de suspensión acuosa al 5% en volumen de material nanoparticulado de circonita estabilizada con itria al 3% en moles de Mel Chemicals (Flemington, NJ). Se estabilizó esta suspensión mediante la adición del 3% en peso de dispersantes en peso de circonita sólida. Se concentró la suspensión estabilizada desde 5% en volumen hasta 18% en volumen en un vaso de precipitados de vidrio mediante calentamiento mientras se agitaba a 50°C durante 14 horas en un baño de agua con una placa caliente. Se llevó a cabo la colada en barbotina utilizando moldes de escayola, preparados colando cilindros de 32 mm de diámetro y 30 mm de altura con escayola para alfarería USG nº 1. Se envolvieron los cilindros con papel de plástico para contener las suspensiones antes de la consolidación. Se vertieron de 5 a 15 g de suspensión concentrada en cada molde dependiendo del grosor final deseado. Después de que se consolidase la suspensión, se retiró el papel de plástico y se retiraron las partes consolidadas de la escayola y se pusieron en una caja de secado para el curado y secado bajo humedad controlada (idéntico al ejemplo 1A). Tras secar, se quemaron los cuerpos verdes a una velocidad de 0.5°C/min hasta 700°C y se mantuvo durante 2 horas. Se sinterizaron los cuerpos marrones en un horno dental (Programat P500, Ivoclar Vivadent AG.) calentando a una velocidad de 10°C/min hasta 1150°C y se mantuvo durante 2 horas.

Se midió que la densidad relativa de los artículos así formados era de 99.50%. Todos estos artículos formados eran visualmente opalescentes.

**Ejemplo 6**

Se estabilizó la suspensión, se concentró y se desaglomeró en las etapas idénticas a las ilustradas en el ejemplo 1A. Entonces se transfirieron 40 ml de suspensión a un recipiente de centrifuga de PTFE y se centrifugaron a 11000 rpm durante 40 min mediante una centrifuga Legend XT Centrifuge, ThermoScientific. Después de eso, se retiró cuidadosamente el sobrenadante mediante pipeteo. La parte inferior densa permaneció en el recipiente de PTFE y se sometió a secado durante 15 días. Después de que la parte se secase completamente, se retiró del molde y se quemó a 700°C durante 2 horas. El cuerpo marrón así formado se trituró para proporcionar una carilla conformada de manera realista con un factor de agrandamiento de 1.25 y se sinterizó. La sinterización se llevó a cabo en un horno dental Programat P500 a 1150°C durante 2 horas, y se midió que la densidad era del 99.90%. La carilla así formada se pulió hasta un acabado brillante con un grosor de entre 0.3-1.5 mm. Parece opalescente tal como se muestra en la figura 6.

**Ejemplo 7**

Se recibió una suspensión de nanocirconita a base de disolvente orgánico (el 0% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de Pixelligent Technologies (Baltimore, MD). La concentración de la suspensión tal como se recibió era de 14.0% en volumen con un tamaño de partícula medio de 5 a 8 nm en una disolución en tolueno. Se concentró esta suspensión evaporando lentamente el disolvente en condiciones ambientales en un tubo de PTFE. Después de que la parte se secase completamente, se retiró entonces del tubo y se sometió a quemado a 550°C durante 2 horas. Tanto los cuerpos verdes como marrones eran transparentes. La sinterización se llevó a cabo a temperaturas desde 900°C hasta 1100°C durante 1 hora. Se midió el tamaño de grano y la fase y se calculó mediante difracción de rayos X de incidencia rasante y SEM, y los resultados se enumeran en la tabla 2. Únicamente puede observarse algo de opalescencia en muestras sinterizadas a 1000°C y 1050°C. No se observa "tinción" para ninguno de los cuerpos sinterizados; parecen básicamente incoloros. La densidad más alta para los cuerpos sinterizados era de 98.3%, y todas las muestras mostraron agrietamiento intenso después del tratamiento térmico. En la tabla 2 a continuación se enumeran resultados de aspecto visual, densidad, tamaño de grano y composición de fases.

Tabla 2

Temp. de sinterización, °C	900	950	1000	1050	1100
Aspecto (ver la figura 12)	“Ventana” transparente	“Ventana” transparente	Translúcido con algo de opalescencia	Translúcido con algo de opalescencia	Opaco
Densidad (%)	n/a	98.3±0.2	97.8±0.2	95.5±0.1	NA
Tamaño de grano estimado a partir de SEM (nm)	na	na	35	40	90
Tamaño de grano a partir de XRD (nm)	7	13	18	22	18
Fases	Fase tetragonal				Fase monoclinica>90

5 Aunque se han representado y descrito formas de realización preferidas en detalle en la presente memoria, resultará evidente para los expertos en la materia relevante que pueden introducirse diversas modificaciones, adiciones, sustituciones, y similares sin apartarse de la invención y por tanto se considera que están comprendidas dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

1. Cerámica dental de zircona que comprende:
  - 5 predominantemente zircona tetragonal con menos de 15% de fases monoclinicas y cúbicas combinadas; por lo menos 95% de todos los granos por volumen dentro del intervalo de 10 nm a 300 nm; una densidad de por lo menos 99.5% de la densidad teórica; y
  - 10 que presenta opalescencia.
2. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, que comprende un tamaño de grano medio desde 40 nm hasta 150 nm, preferentemente desde 50 nm hasta 100 nm y todavía más preferentemente desde 50 nm hasta 80 nm.
3. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, en la que por lo menos 95% de todos los granos están dentro del intervalo de 20 nm a 250 nm.
4. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, en la que todos los granos están dentro del intervalo de 10 nm a 300 nm.
5. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, en la que la opalescencia es de por lo menos 9 y preferentemente la opalescencia es de por lo menos 12 y no superior a 28;
  - 25 en la que la opalescencia se mide en una muestra de 1 mm de grosor utilizando la fórmula
 
$$OP = [(CIE_{aT}^* - CIE_{aR}^*)^2 + (CIE_{bT}^* - CIE_{bR}^*)^2]^{1/2},$$
 en la que  $(CIE_{aT}^* - CIE_{aR}^*)$  es la diferencia entre los modos de transmisión y reflectancia en la coordenada de rojo-verde  $a^*$  del espacio de color CIE  $L^*a^*b^*$ ; y
 en la que  $(CIE_{bT}^* - CIE_{bR}^*)$  es la diferencia entre los modos de transmisión y reflectancia en la coordenada de color amarillo-azul  $b^*$  del espacio de color CIE  $L^*a^*b^*$ .
6. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, que comprende una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 45% a una longitud de onda en el intervalo de 560 nm a 700 nm, preferentemente una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 45% a una longitud de onda de 560 nm o una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 50% a una longitud de onda en el intervalo de 560 nm a 700 nm y preferentemente de manera particular una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 50% a una longitud de onda de 560 nm.
7. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, en la que la cerámica dental de zircona es una cerámica de zircona sombreada y comprende una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 35% a una longitud de onda en el intervalo de 560 nm a 700 nm, preferentemente una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 35% a una longitud de onda de 560 nm o una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 40% a una longitud de onda en el intervalo de 560 nm a 700 nm y preferentemente de manera particular una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 40% a una longitud de onda de 560 nm.
8. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, que comprende una resistencia a la flexión de por lo menos 800 MPa, preferentemente una resistencia a la flexión de por lo menos 1200 MPa, todavía más preferentemente una resistencia a la flexión de por lo menos 2 GPa y en particular una resistencia a la flexión no superior a 2.8 GPa.
9. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, que comprende YTZP (policristal de zircona tetragonal estabilizada con itria) con 0-3% en moles de  $Y_2O_3$ .
10. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, que comprende menos de 0.5% de porosidad, en la que una mayoría de los poros presentan por lo menos 25 nm y preferentemente por lo menos 30 nm de diámetro.
11. Cerámica dental de zircona según la reivindicación 1, en la que la zircona comprende un aditivo estabilizante seleccionado de entre Y, Ce, Mg, o mezclas de los mismos.
12. Cerámica dental de zircona según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
  - 65 por lo menos 95% de todos los granos por volumen dentro del intervalo de 10 nm a 300 nm con un tamaño de

- grano medio desde 40 nm hasta 150 nm;
- una transmitancia de luz visible para un grosor de un milímetro de más de 45% a una longitud de onda en el intervalo de 560 nm a 700 nm;
- 5 una resistencia a la flexión igual a o mayor de 800 MPa medida según la norma internacional ISO 6872:2008 para cerámicas dentales;
- 10 una densidad mayor de o igual a 99.5% de densidad teórica; y
- una mayoría de poros mayores de 25 nm.
13. Cerámica dental de zircona según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, fabricada conformando un material de zircona verde, marrón o presinterizado y sinterizándolo hasta una densidad completa mediante sinterización sin presión sin aplicación de presión externa a temperaturas por debajo de 1200°C.
- 15 14. Artículo dental que comprende la cerámica dental de zircona según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 20 15. Método de fabricación de un artículo dental de zircona opalescente que comprende:
- proporcionar una suspensión bien dispersada de nanopartículas de zircona que presentan un tamaño de partícula medio de menos de 20 nm, preferentemente un tamaño de partícula medio menor de 15 nm;
- 25 formar la suspensión en una conformación del artículo dental o una pieza en bruto para producir un cuerpo verde de zircona húmedo;
- secar el cuerpo verde húmedo en una atmósfera de humedad controlada para producir un cuerpo verde de zircona;
- 30 calentar el cuerpo verde de zircona para proporcionar un cuerpo marrón de zircona, en el que el cuerpo verde de zircona se conforma antes del calentamiento, o el cuerpo marrón de zircona se conforma después del calentamiento;
- 35 sinterizar el cuerpo marrón de zircona a una temperatura por debajo de o igual a 1200°C para proporcionar un cuerpo sinterizado de zircona opalescente;
- en el que el artículo dental sinterizado comprende
- 40 predominantemente zircona tetragonal con menos de 15% de fases monoclinicas y cúbicas combinadas;
- por lo menos 95% de todos los granos por volumen dentro del intervalo de 10 y 300 nm con un tamaño de grano medio desde 40 nm hasta 150 nm; y
- 45 una densidad de por lo menos 99.5% de densidad teórica;
- en el que preferentemente la mayoría de los poros son mayores de 25 nm, más preferentemente mayores de 30 nm y todavía más preferentemente en el intervalo de 30 nm a 100 nm.
- 50 16. Método según la reivindicación 15, en el que la etapa de calentar comprende calentar el cuerpo verde de zircona a una temperatura en el intervalo de desde 500 hasta 700°C para eliminar cualquier residuo orgánico para formar un cuerpo marrón de zircona.
- 55 17. Método según la reivindicación 15, que comprende además presinterizar el cuerpo marrón a una temperatura de hasta 850°C antes de sinterizar, en el que la etapa de presinterizar y la etapa de calentar pueden combinarse en una etapa.
- 60 18. Método según la reivindicación 15, en el que la etapa de formar la suspensión en una conformación comprende una conformación uniforme, isotrópicamente alargada.
- 65 19. Método según la reivindicación 15, en el que el cuerpo verde secado o cuerpo marrón se conforma mediante CAD/CAM, LPIM o prensado térmico dental.
20. Método según la reivindicación 15, en el que la suspensión bien dispersada de nanopartículas de zircona comprende un porcentaje en volumen de sólidos de partículas en el intervalo de 10 a 50% en volumen y/o comprende además un dispersante en una cantidad de no más de 10% en peso de sólidos totales en la suspensión.

21. Método según la reivindicación 20, en el que el dispersante comprende poli(etilenimina), ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético o ácido 2-(2-metoxietoxi)acético.

- 5 22. Método según la reivindicación 15, en el que la suspensión bien dispersada se desaglomera adicionalmente mediante molienda de desgaste y preferentemente la suspensión se refina adicionalmente mediante centrifugación en lugar de, antes de o después de la molienda de desgaste.

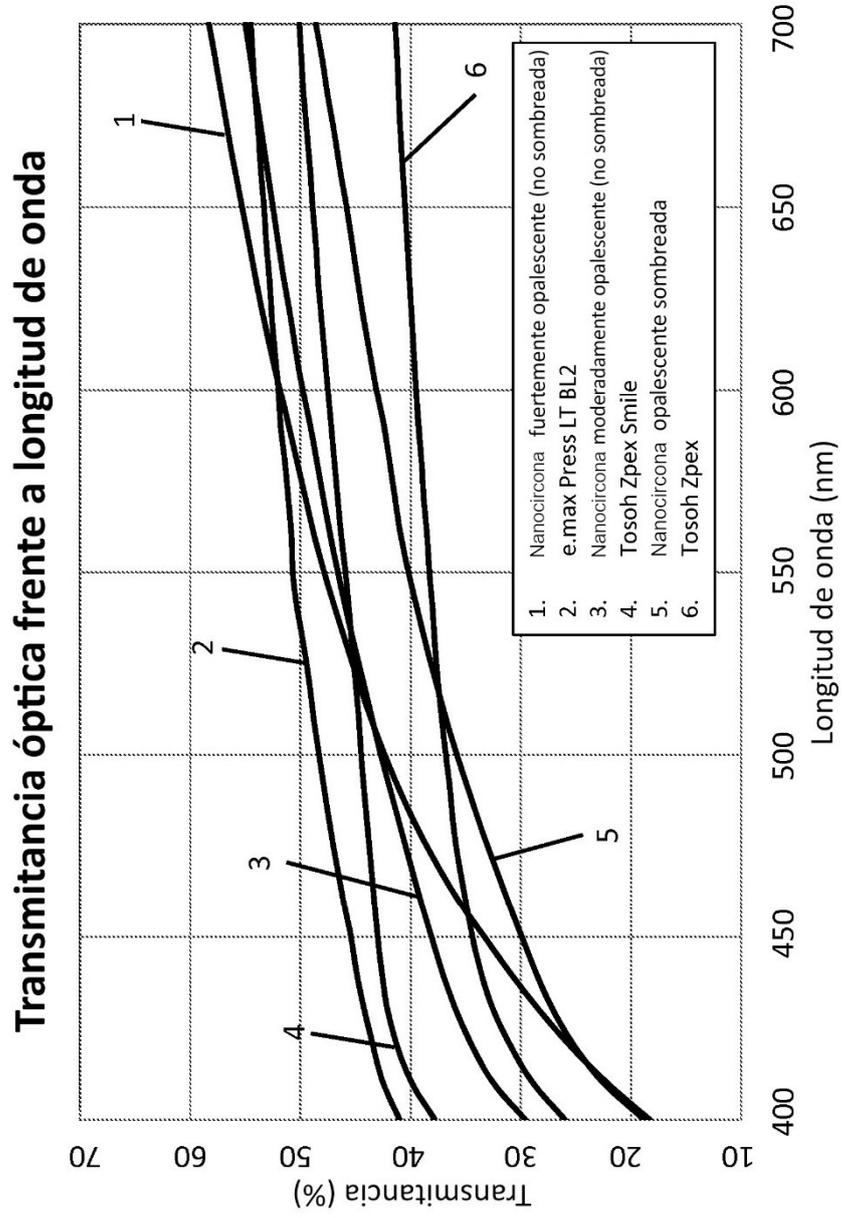


Figura 1

Figura 2

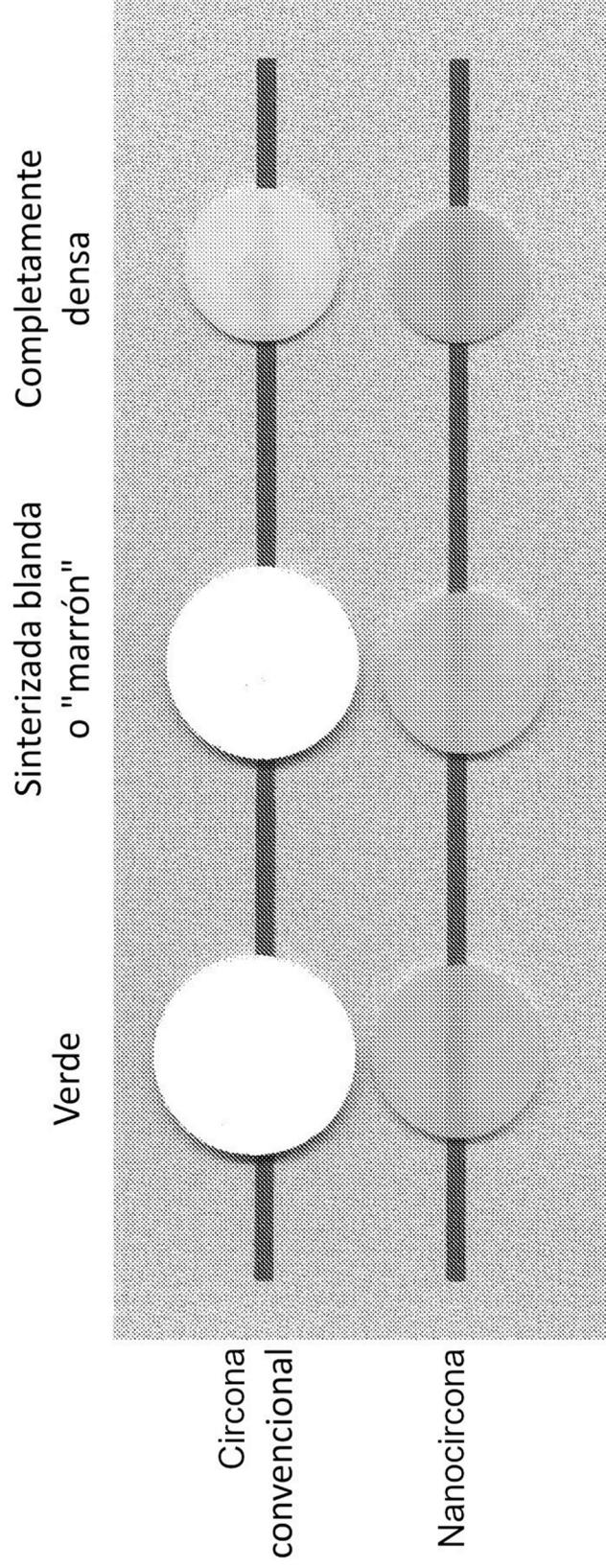


Figura 3

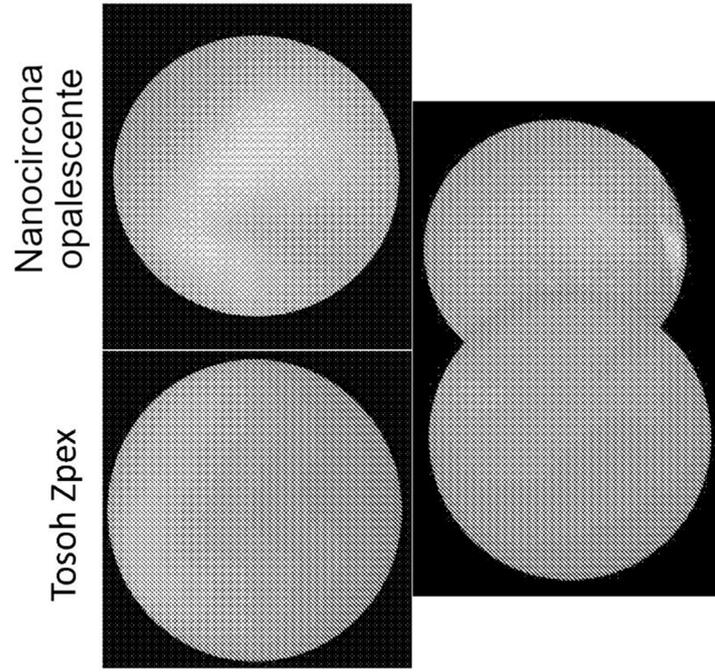


Figura 3B

Nanocircona opalescente

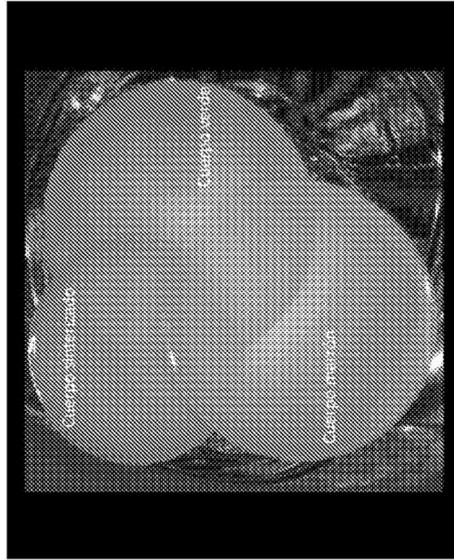


Figura 3A

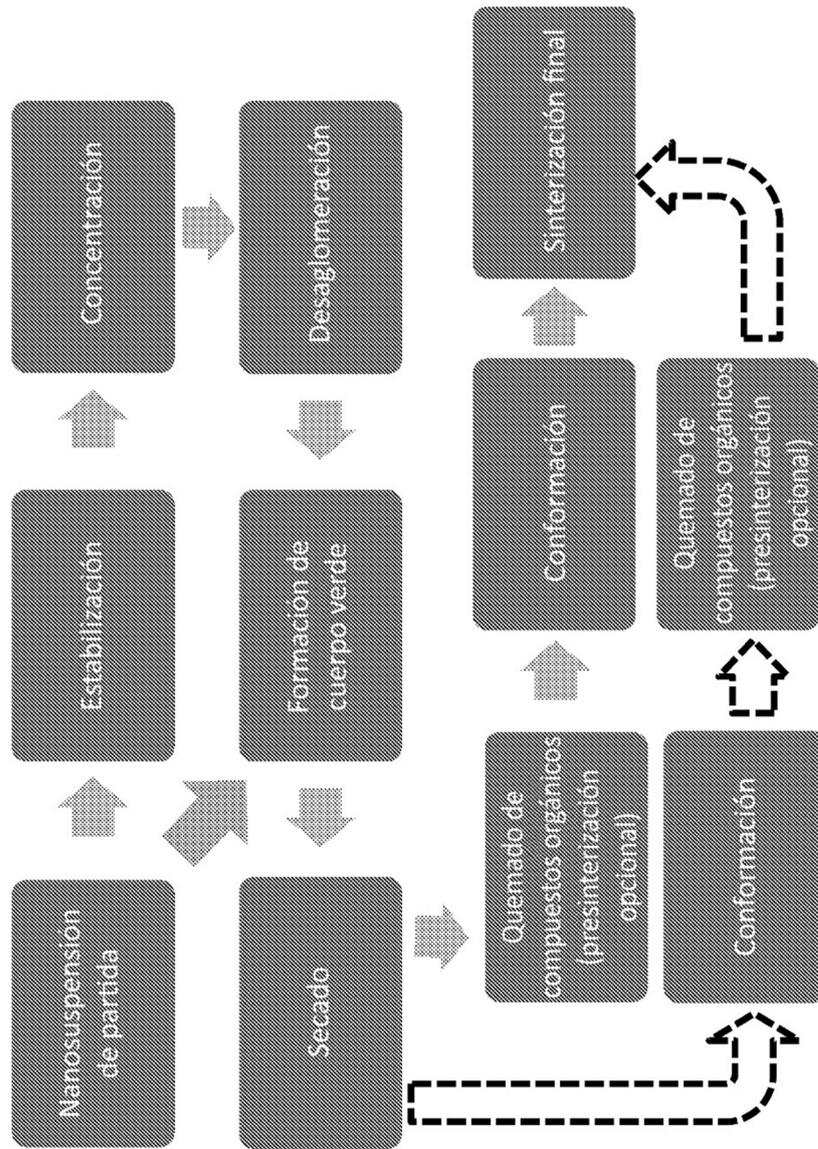
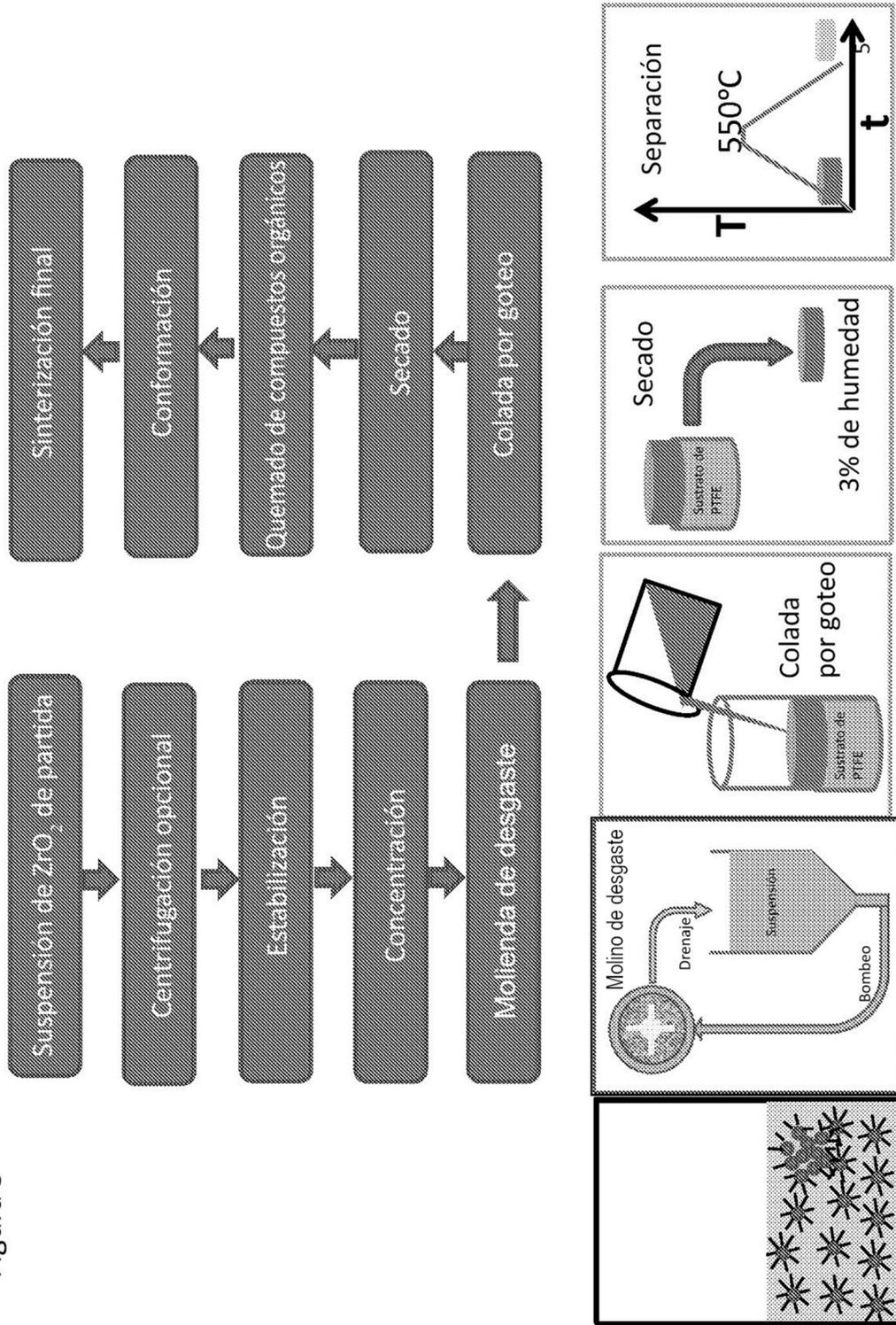


Figura 4

Figura 5



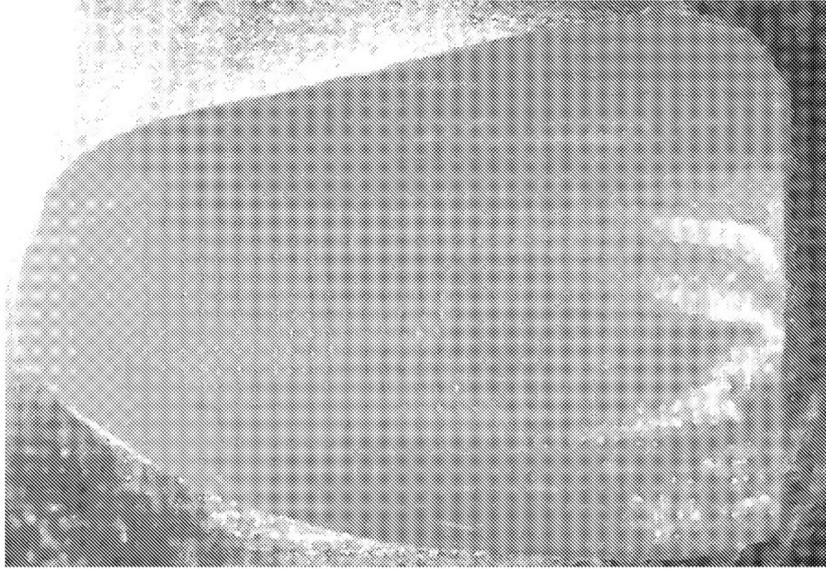


Figura 6

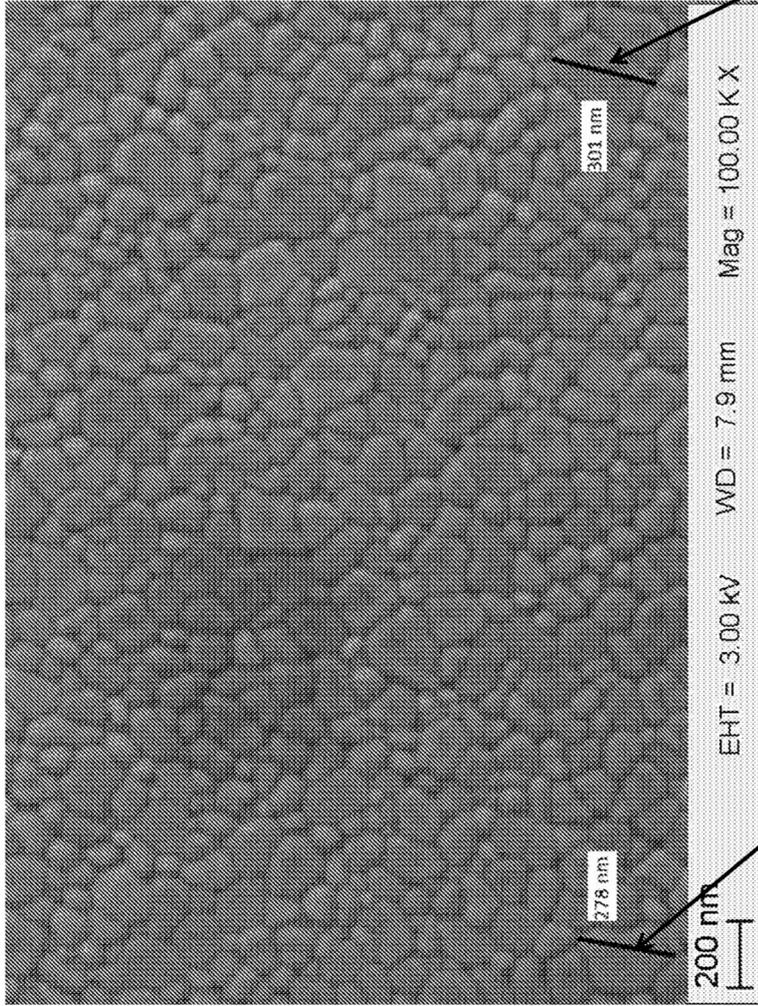


Figura 7

Uno de los granos más grandes

El grano más grande encontrado

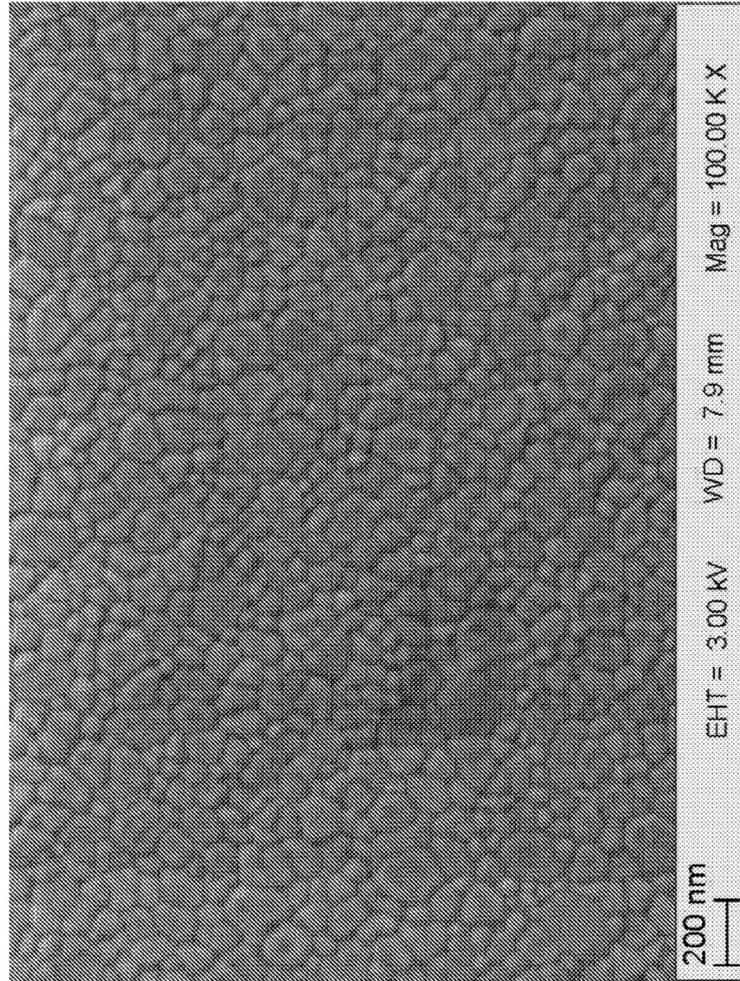


Figura 8

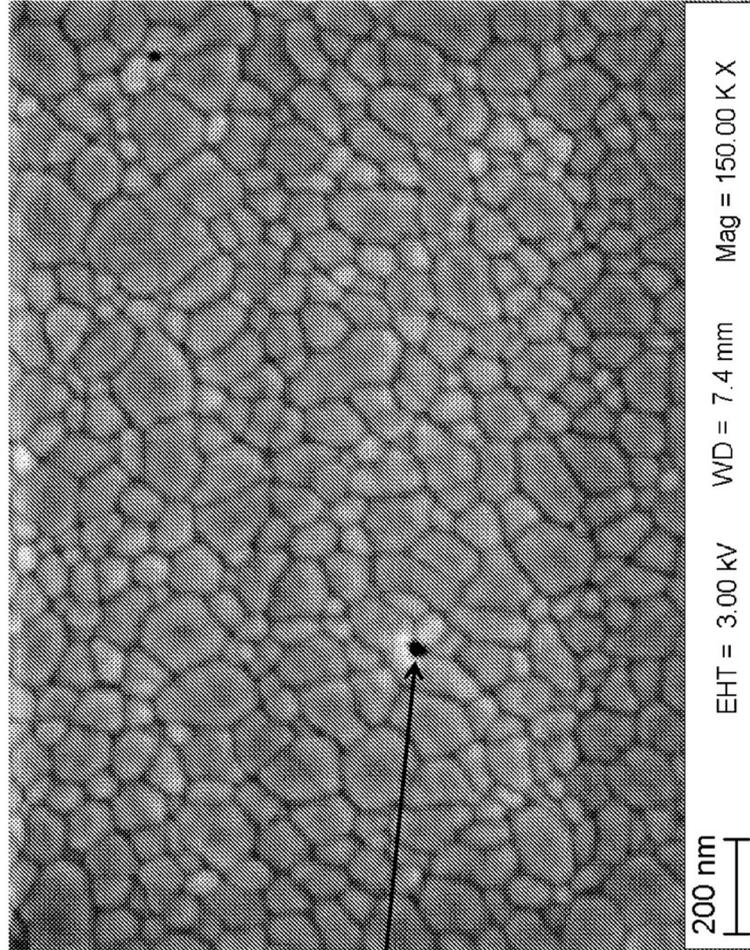


Figura 9

poro de 35 nm

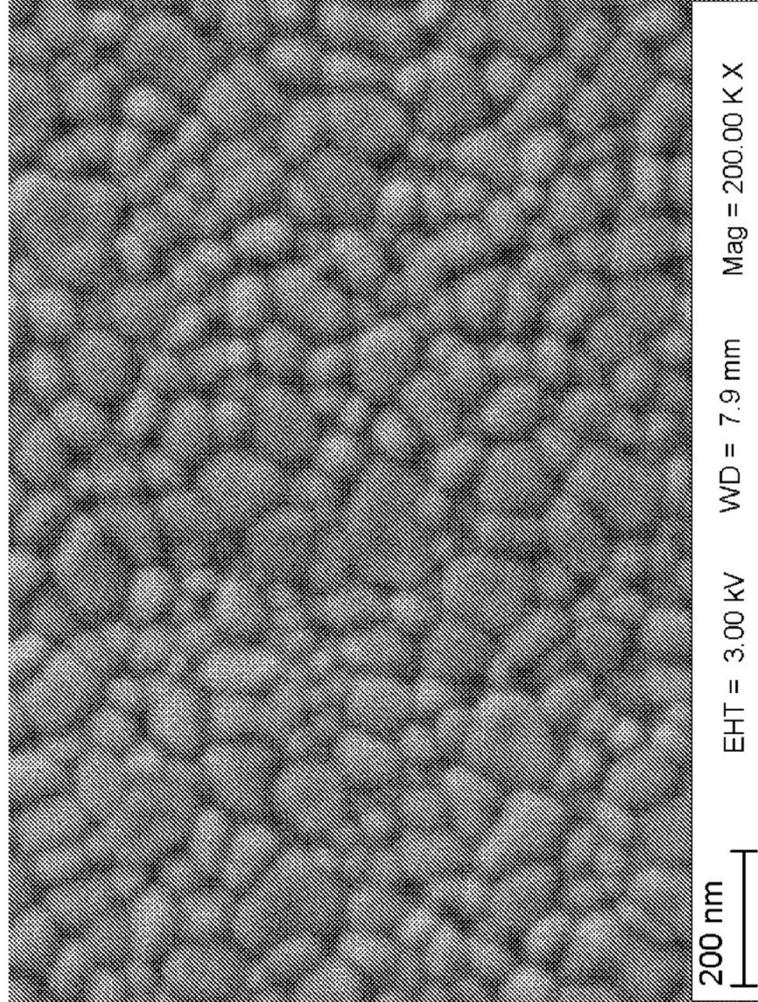


Figura 10

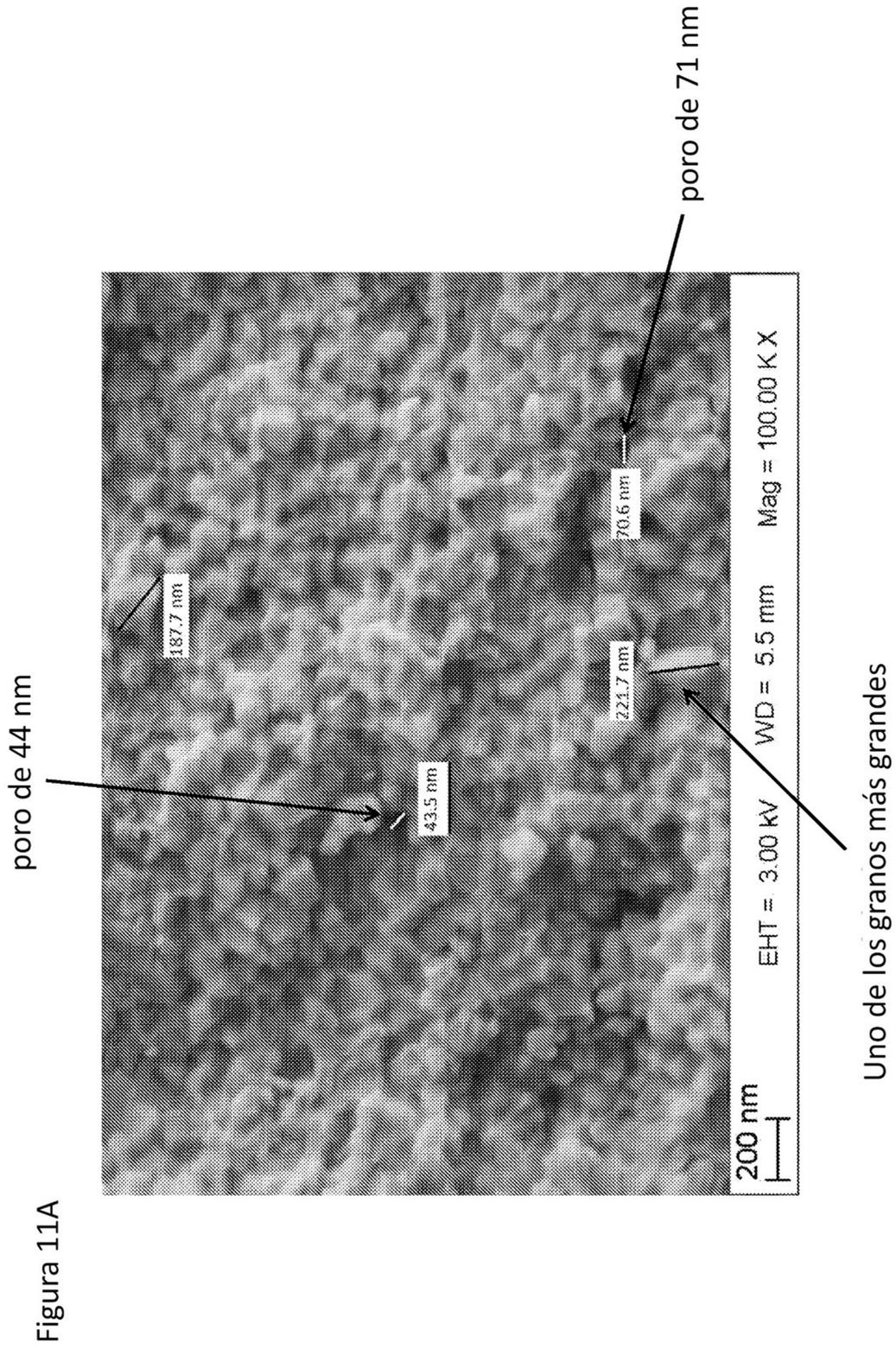
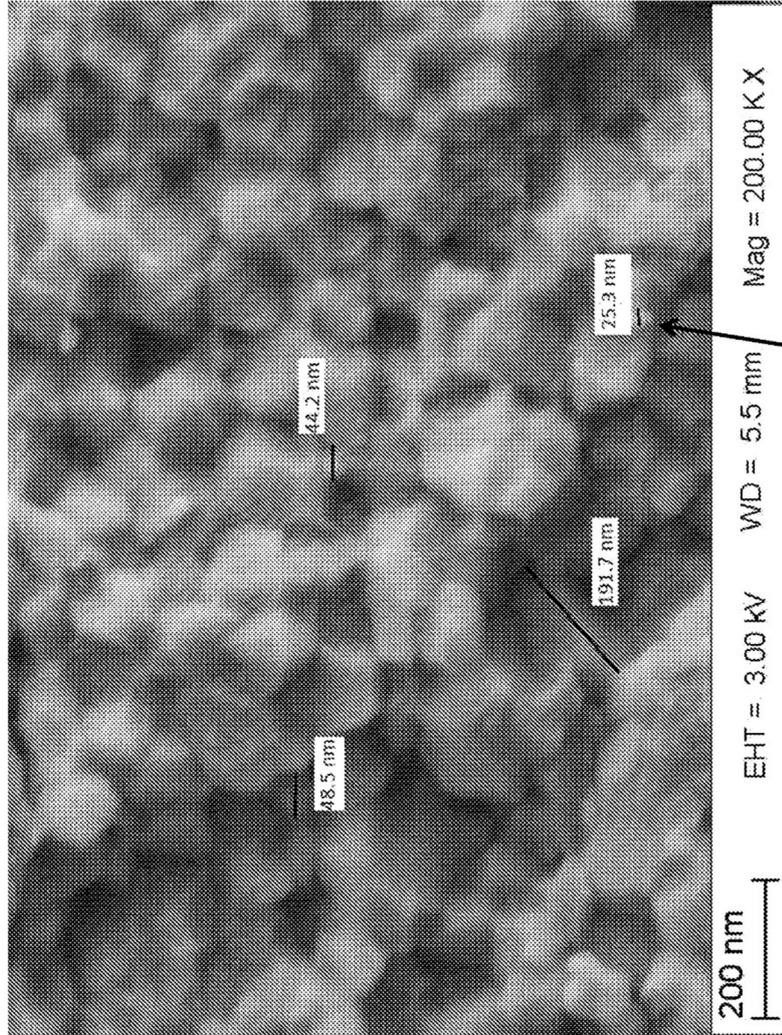


Figura 11A

Figura 11B



Uno de los granos más pequeños

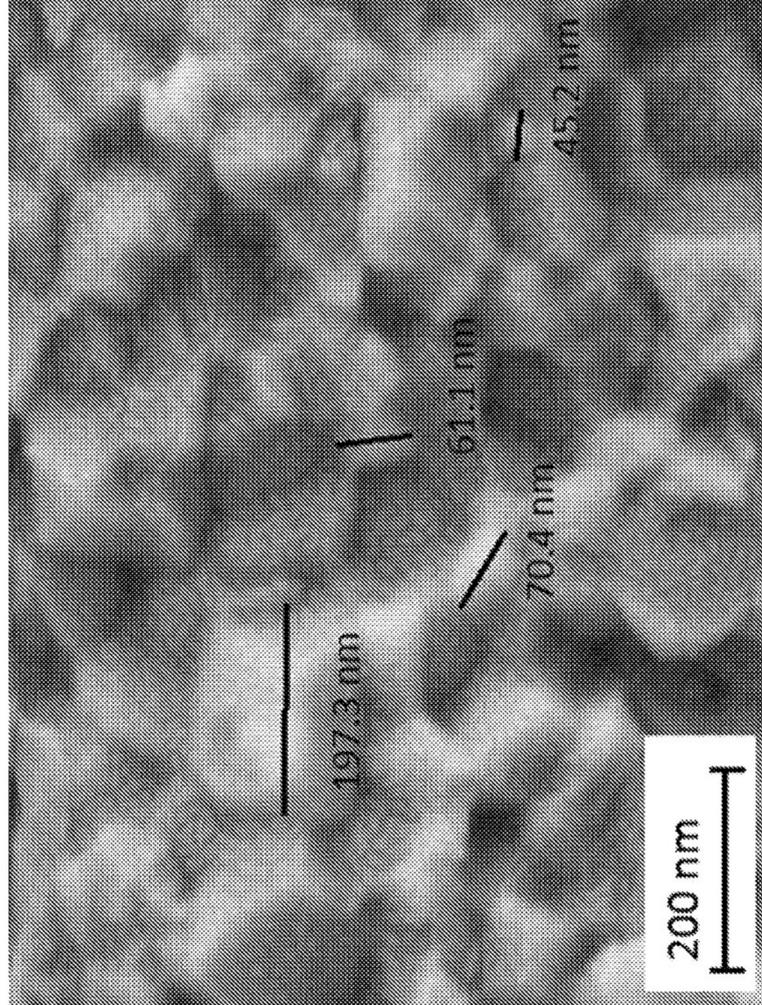
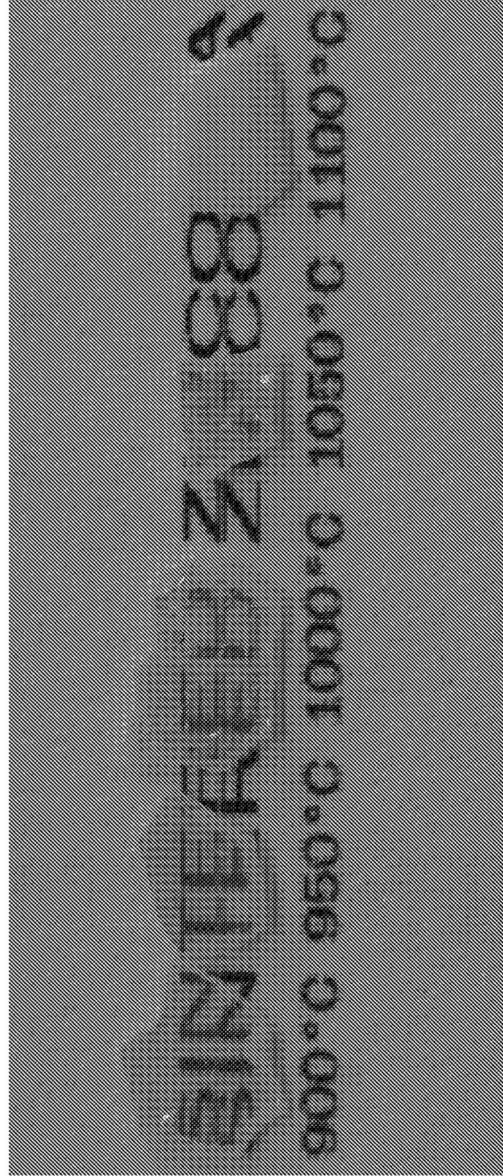


Figura 11C

Figura 12



Temperatura de  
sinterización

Figura 13A

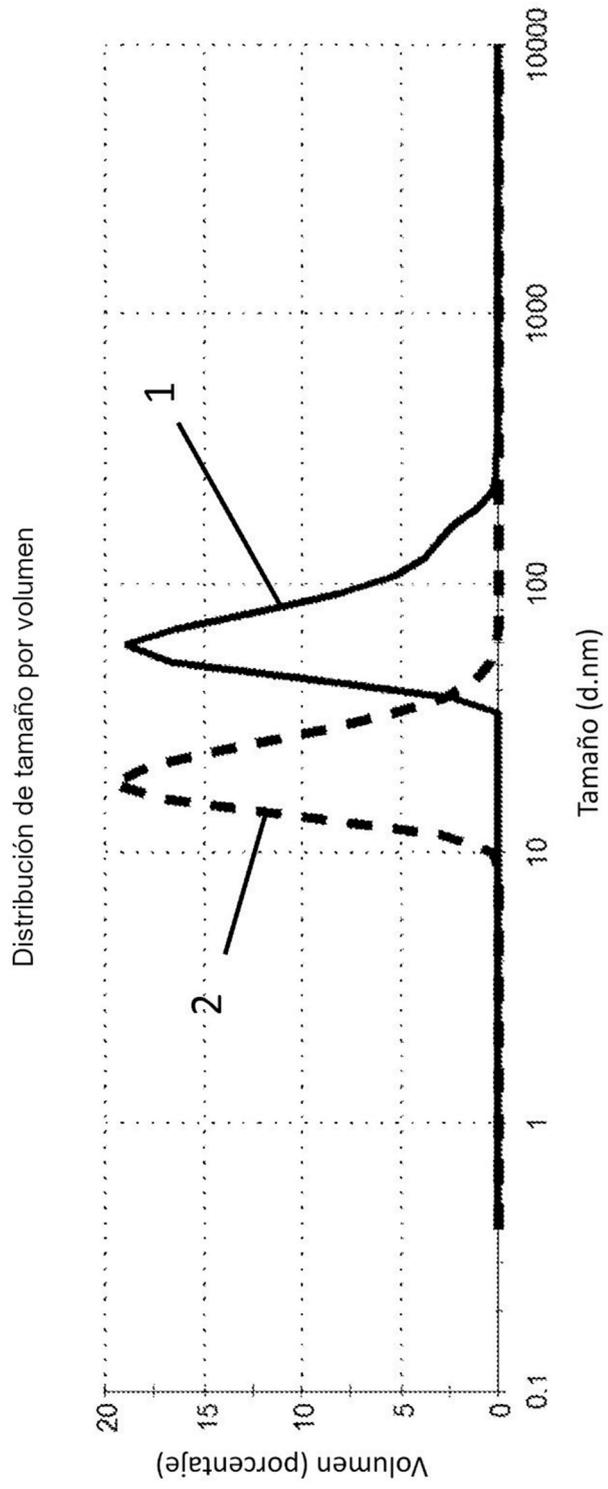


Figura 13B

