(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 572 688**

(51) Int. Cl.:

B22C 9/04	(2006.01)
C22C 19/07	(2006.01)
B22C 1/18	(2006.01)
A61C 13/20	(2006.01)
B22C 9/00	(2006.01)
C04B 35/14	(2006.01)
C04B 35/622	(2006.01)
C04B 35/63	(2006.01)
C04B 35/632	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2014** **E 14192888 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 2881078**

(54) Título: **Masa cerámica de incorporación así como procedimiento para la fabricación de piezas fundidas de precisión**

(30) Prioridad:

05.12.2013 DE 102013113560

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2016

(73) Titular/es:

SHERA-WERKSTOFFTECHNOLOGIE GMBH & CO.KG (100.0%)
Espohlstrasse 53
49448 Lemförde, DE

(72) Inventor/es:

NOWACK, NORBERT y
HAPP, ANNA

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 572 688 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

Masa cerámica de incorporación así como procedimiento para la fabricación de piezas fundidas de precisión

La presente invención se refiere a una masa cerámica de incorporación para la fabricación de un molde de fundición para aplicaciones médicas dentales, produciéndose la masa de incorporación a partir de una mezcla de polvo de cerámica que contiene un aglutinante que contiene fosfato, que se mezcla con un formador de coloides o un formador de geles.

El molde de fundición, para la compensación de una compensación de volumen, en la transición de aleación líquido-sólido (intervalos de temperatura sólido-líquido de 800 a 1700 °C según el tipo de aleación) y la concentración en volumen siguiente al enfriar hasta temperatura ambiente, debe llevarse a la expansión de manera controlada de modo que esta concentración en volumen puede compensarse mediante expansiones. Solo de esta forma pueden fabricarse en odontología piezas fundidas de metal precisas para la fabricación de piezas de prótesis (por ejemplo piezas de corona, puente, telescópicas y prótesis dentales extraíbles).

La expansión se compone de a) la expansión de fraguado y b) la expansión térmica. Ambos tipos de expansión se complementan para la expansión total.

El aumento de la expansión térmica por medio de carburo de zirconio (ZrC) es objeto de la solicitud de patente más antigua, no publicada previamente, de la solicitante con el número de registro DE 10 2013 109 039.7 del 21/8/2013. El problema de la “expansión térmica” se resolvió mediante el procedimiento descrito en ese documento. Por el presente documento se hace referencia en su totalidad al contenido de esta solicitud más antigua.

Ha de resolverse aún un aumento esencial de la expansión de fraguado, sin que varíen las otras propiedades positivas del molde de fundición. Con ello está relacionado el control de la expansión de fraguado (es decir, su ajuste de caso a caso por medio de la concentración de sol de sílice). Debe provocarse una expansión de fraguado alta, pero ajustable con un gran ancho de banda, porque las masas de incorporación, los distintos tipos de aleación y los distintos planteamientos de objetivos se diferencian considerablemente de caso a caso. Esto solo es posible únicamente de forma limitada a través de la expansión térmica.

Los moldes de fundición se utilizan en particular para aleaciones de base de CoCrMo, CoCrMoW y Au para la fabricación de piezas telescópicas, de corona y de puente y esquelético en la técnica dental y sirven por lo tanto para la asistencia dental de pacientes con piezas de prótesis dental. Pueden utilizarse por ejemplo los mismos tipos de aleación, tal como se describen en la solicitud DE 10 2013 109 039.7. Los requisitos en cuanto a la precisión pueden cumplirse, así mismo, tal como se describió en el documento DE 10 2013 109 039.7 mencionado anteriormente. En el mismo se trata del aumento de la expansión térmica y no del control de una masa de incorporación.

Estado de la técnica de fundición para la fabricación de piezas de prótesis en la técnica dental

El documento EP 2 062 665 A1 describe una masa cerámica de incorporación para la fabricación de un molde de fundición así como un procedimiento para su fabricación. En esta solicitud se describe el uso de sustancias orgánicas (sistemas de varias sustancias isopropanol, ácido oleico y polifosfato de sodio) para provocar una expansión de fraguado necesaria de masas de incorporación unidas a fosfato. El objetivo de esta invención era la sustitución de las soluciones de sol de sílice. Para la solución de sol de sílice pueda sustituirse, debe existir también, naturalmente, una alta expansión de fraguado correspondientemente alta. El uso de sustancias orgánicas en alta concentración lleva a una fuerte evaporación y procesos de combustión del aglutinante orgánico al calentarse el molde de fundición “verde”. La aplicación de esta técnica requiere, debido a los procesos de craqueo, medidas de seguridad en el trabajo especiales. El uso de la sal de sodio polifosfato de sodio lleva a procesos de sinterización indeseados y a procesos de vitrificación de la masa de incorporación en la fabricación del molde de fundición. El molde de fundición endurece y se vuelve problemática la extracción de piezas fundidas con filigranas.

El documento EP 1 611 977 A1 describe masas cerámicas de incorporación para la fabricación de moldes de fundición de precisión para piezas fundidas de titanio, zirconio o sus aleaciones. Se describe una técnica de fundición para Ti, Zr y sus aleaciones. La masa de incorporación se compone de los óxidos CaO, Al_2O_3, MgO. Los líquidos de mezcla para el fraguado de la masa de incorporación contenían sales de lantano o de itrio. El proceso de fraguado se desencadena mediante la precipitación de hidróxido de lantano (III) o hidróxido de itrio (III) por medio de MgO. Mediante esta elección de los óxidos se garantiza que, con respecto a las masas fundidas de Ti o Zr muy agresivas, los moldes de fundición se comporten de manera prácticamente inerte y solo se produzca una mínima fragilización de la caja alfa. Las expansiones de fraguado son, no obstante, muy bajas, se encuentran aproximadamente en el 0 %. Los tiempos de fraguado se encuentran en el intervalo de alrededor de 5 h. Por el contrario, la presente invención pretende la fabricación de una pieza fundida de Ti sin formación de una capa de caja alfa. Una capa de caja alfa se basa en una intensa absorción de oxígeno a partir de una reacción de Ti líquido y cerámica, que lleva a una fragilización extrema de la pieza fundida. Esto debería evitarse.

El documento EP 0916 430 A1 describe un procedimiento para el control y el ajuste de la expansión de masas cerámicas de incorporación. Se trata de masas de incorporación libres de cuarzo a base de $MgO-ZrO_2-Al_2O_3$, que se usan para la fabricación de piezas fundidas finas de Ti (prevención de la fragilización de la caja alfa). Para conseguir una expansión de fraguado necesaria se utilizan ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos, que reaccionan con el MgO. Para conseguir una expansión de fraguado suficientemente alta, el contenido en ácido carboxílico debe ser relativamente alto (hasta el 0,7 % en peso). La reacción de fraguado se retrasa de este modo considerablemente (más de 30 min). En este caso existen un sistema de cerámica distinto y una aplicación distinta a los de la presente solicitud.

El documento EP 1 043 094 A1 describe un procedimiento para la fabricación de piezas de trabajo fundidas y una masa de incorporación. Se trata de una masa de incorporación libre de cuarzo, similar a la que se describe en el documento EP 0 916 430.

El documento DE 101 10 687.4 A1 describe un procedimiento para la fabricación de piezas fundidas de precisión con filigranas así como una masa de incorporación de fundición cerámica. Este documento trata del efecto de ácidos inorgánicos sobre la expansión de fraguado de masas de incorporación de fundición cerámicas del tipo de modificaciones de $MgO-NH_4H_2PO_4-SiO_2$. La elevada expansión de fraguado se basa en el efecto del ácido amidosulfónico (NH_2SO_3H) o hidrogenosulfato de amonio (NH_4HSO_4) o pentóxido de difósforo (P_2O_5) o ácido difosfórico ($H_4P_2O_7$) en interacción con MgO, es decir, una reacción ácido-base pura. Al recocerse el molde de fundición se forma sulfato de magnesio (a partir de NH_2SO_3H o NH_4HSO_4) o fosfatos de magnesio (a partir de P_2O_5 o $H_4P_2O_7$). Por un lado, se consiguen solo expansiones de fraguado elevadas entre el 2,4 y el 2,8 % (del 0,4 al 0,6 % en peso). A partir de los compuestos que contienen azufre se forman en este caso sulfatos como componentes de cerámica indeseados. Esto es una grave desventaja, porque mediante reacciones de escoria de metal, en el momento del vertido de la aleación líquida, tiene lugar un azufrado indeseado de la aleación. Los sulfatos se descomponen en el intervalo de alta temperatura con formación de SO_2. Mediante reacciones de escorificación, disminuye en el molde de fundición la presión parcial de oxígeno en el momento del vertido, de modo que tiene lugar un azufrado de la fundición de metal. La resistencia a la corrosión de la pieza fundida y, por lo tanto, la biocompatibilidad, se ponen en peligro y disminuyen. La biocompatibilidad se reduce drásticamente ya mediante contenidos en azufre en el intervalo de ppm (intervalos por encima de 20 ppm). En el caso de la fabricación de los tipos de aleación aleaciones de CoCrMo, CoCrMoW o CoCrW se presta atención muy especialmente a que el contenido en azufre permanezca por debajo de 20 ppm. En el caso del uso de los aditivos P_2O_5 o $H_4P_2O_7$, existe un problema de fabricación. Estos aditivos son extremadamente higroscópicos, de modo que la fabricación debe tener lugar con la exclusión estricta de humedad. También el material de empaquetamiento debe aislar de la humedad del aire el polvo de masa de incorporación manera absolutamente hermética y debe evitarse el almacenamiento abierto de los polvos de masas de incorporación. Todo esto son obstáculos (menores expansiones de fraguado, cambios mediante propiedades higroscópicas, azufrados) que busca eliminar la solución de acuerdo con la invención.

El documento DE 101 15 820 A1 describe un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas dentales completamente de cerámica, en el que a partir de una suspensión se depositan partículas cerámicas de manera electroforética sobre un modelo, para formar una pieza moldeada dental. El componente principal del modelo es yeso (hidratos de sulfato de calcio). La suspensión se compone de disolventes orgánicos (etanol, acetilacetona...) con agua, un polímero soluble (adhesivo soluble en la mezcla de disolventes etanol-acetilacetona-agua) y partículas finamente distribuidas tal como óxido de aluminio o también polvos de dióxido de zirconio. La expansión de fraguado mencionada en este documento para la compensación del proceso de sinterización se refiere al modelo de yeso que debe presentar una expansión de fraguado correspondientemente alta y no a las partículas depositadas mediante electroforesis. La acetilacetona no participa en el proceso de fraguado como fase fluida para las partículas de cerámica. El proceso de fraguado tiene lugar en este caso temporalmente antes de la deposición electroforética de las partículas. Después de la deposición de las partículas, se volatilizan los disolventes. El óxido de zirconio no reacciona con acetilacetona. La acetilacetona pura no muestra efecto alguno sobre el comportamiento de fraguado de las masas de incorporación.

En el documento EP 0 195 690 A2 se describe una composición para un revestimiento que, además de un polímero, que comprende un monómero de vinilo que contiene carboxilo, contiene una solución de un quelato de zirconio de la acetilacetona. El complejo de quelato de Zr (IV) se usa en este caso para la modificación del polímero. La aplicación se refiere a la reparación de sitios defectuosos en el tejido dental de la zona de la dentina. De esta manera se reducirán las irritaciones del nervio en el cuerpo dental.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una masa cerámica de incorporación para la fabricación de un molde de fundición para piezas fundidas de precisión para aplicaciones médicas dentales del género mencionado al principio, que presente una elevada expansión de fraguado.

La solución de este objetivo la proporciona una masa cerámica de incorporación del género mencionado al principio con las características de la reivindicación principal.

De acuerdo con la invención está previsto que la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene acetilacetonato de Zr (IV).

La presente solicitud trata de la fabricación precisa de moldes de fundición por medio de la expansión de fraguado [caso a)]. Se utiliza la sustancia altamente activa acetilacetonato de zirconio. Con ello es posible el ajuste controlado de la expansión de fraguado (hasta el 5 %) preferentemente en soluciones de sol de sílice de $MgO\text{-}NH_4H_2PO_4$ (aglutinante) y los óxidos resistentes al fuego cuarzo alfa y cristobalita alfa, sin que aparezcan retrasos o aceleraciones temporales del fraguado o variaciones de temperatura durante el fraguado (en comparación con las masas de incorporación convencionales mencionadas). La fabricación del molde de fundición a partir de los componentes mencionados anteriormente es una técnica conocida. Es novedosa la adición de acuerdo con la invención de acetilacetonato de zirconio. El efecto de este compuesto en masas de incorporación de este tipo era desconocido en el momento de la presente solicitud. Con el uso de acetilacetonato de zirconio (IV) está relacionada la formación de la sustancia cerámica altamente resistente óxido de zirconio (IV) en el molde de fundición de cerámica, que repercute de manera muy estabilizadora y contrarresta un proceso de sinterización a altas temperaturas (hasta 900 °C = temperatura de precalentamiento del molde de fundición).

Las desventajas mencionadas en el tratamiento del estado de la técnica (procesos de calcinación intensos, manipulación de disolventes orgánicos y endurecimiento del molde de fundición con el tratamiento térmico) no están presentes en el uso de acuerdo con la invención de acetilacetonato de zirconio (IV). El efecto catalítico de acetilacetonato de zirconio (IV) requiere solo el uso de cantidades muy pequeñas de esta sustancia (preferentemente por debajo de aproximadamente el 0,4 % en peso o incluso por ejemplo esencialmente por debajo de aproximadamente el 0,3 % en peso, según el requisito en cuanto a la precisión) en masas de incorporación convencionales. Lo excepcional en cuanto al acetilacetonato de zirconio (IV) es la alta eficacia en el intervalo de bajas concentraciones. Esto lleva a una enorme simplificación de la fabricación de las masas de incorporación. No se necesita ningún líquido de mezcla complicado, tal como se describió en el documento EP 2062 665 A1. Con acetilacetonato de zirconio (IV) se consigue una mayor expansión de fraguado que en el caso de las soluciones conocidas descritas anteriormente (hasta el 4,9 %, con concentraciones esencialmente menores, por ejemplo el 0,2 % en peso del uso).

Resultan por lo tanto las ventajas mencionadas a continuación en el caso del uso de acetilacetonato de zirconio (IV):

no es higroscópico;
es estable de manera ilimitada en los polvos de masa de incorporación;
tiene como consecuencia altas expansiones de fraguado debido a una determinada propiedad catalítica;
en el caso de tiempos de fraguado invariables en el intervalo de 8 a 11 min,
a temperaturas de fraguado no modificadas en el intervalo de 78 a 88 °C;
solo pequeños porcentajes (el 0,01 % en peso) generan el efecto de alta expansión de fraguado ajustable (efecto catalítico);
la alta expansión de fraguado puede variarse mediante la concentración de la solución de sílice en amplios intervalos (control);
con el recocido, se forma el componente de óxido muy estable y deseado, óxido de zirconio (IV) (ZrO_2) en el molde de fundición recocido;
de esta manera resulta un bajo comportamiento de sinterización invariable del molde de fundición: del -0,08 % al 950 °C/1 h.

Fundamentos químicos de la invención

El acetilacetonato de zirconio (IV) tiene la fórmula molecular $Zr(C_5H_7O_2)_4$. El nombre exacto según la nomenclatura es: tetrakis(2,4-pentadionato)-zirconio (IV). El complejo de quelato puede obtenerse en el mercado en las purezas del 98-90 % en peso. Componentes secundarios habituales son óxido de zirconio (IV) y compuestos de hafnio correspondientes (hasta el 1,5 % en peso). Los componentes secundarios no son perturbadores.

El compuesto es soluble en agua con 14 g/l (20 °C) y muy resistente. Aunque el ortofosfato de zirconio (IV) tiene un producto de solubilidad muy bajo, a partir de este complejo no puede detectarse ninguna precipitación de fosfato de Zr. Con ello se descarta una reacción de precipitación como causa de la elevada expansión de fraguado entre el componente de fosfato y el complejo de Zr, lo que no significa, no obstante, que exista otra reacción.

El efecto químico de acetilacetonato de zirconio (IV) sobre SiO_2 altamente dispersado se describe en la bibliografía:

N.V. Borisenko, I.Ya. Sulim y L.I. Borisenko: “Modification of highly dispersed silica with Zirconium acetylacetonat” en Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 44, n.º 3, 2008, pág. 200-204.

Acetilacetonato de zirconio (IV) reacciona con grupos Si-O, tal como se encuentran en el sol de sílice, tal como sigue (acetilacetonato, abreviatura acac):

$$\mathbf{Zr(acac)_4 + \equiv Si\text{-}O\text{-} \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Zr(acac)_3 + acac} \qquad \mathbf{(1)}$$

Se cambia un ligando de acac por un grupo Si-O.

Con el calentamiento a partir del compuesto ≡Si-O-Zr(acac)$_3$ a partir de 140 °C se forman nanopartículas de ZrO_2 en presencia de aire con la formación de grupos silanol estables:

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Zr(acac)_3 \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}H + ZrO_2 + CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Dado que los fosfatos (estado de oxidación 5+) son así mismo formadores de red, tienen basicidades similares (véase basicidad óptica / electronegatividad), puede partirse de que también ligandos de $P_{(V)}$-O pueden sustituir al ligando acac:

$$Zr(acac)_4 + P^{(5+)}\text{-}O\text{-} \rightarrow P^{(+5)}\text{-}O\text{-}Zr(acac)_3 + acac \qquad (3)$$

Estos mecanismos de reacción son muy conocidos para el complejo Zr(acac)$_4$, dado que el intercambio de ligandos se detectó para muchos procesos de catálisis. El complejo es termodinámicamente muy estable, pero cinéticamente existe una tendencia al intercambio de ligandos.

Los inventores de la presente solicitud han descubierto que la causa de las expansiones de fraguado en masas de incorporación de MgO unidas a fosfato es la conversión de sol en gel (SiO_2 como también $Mg(NH_4)PO_4 \cdot$ac. gelatinoso). En la reacción de MgO con $NH_4H_2PO_4$ se genera en primer lugar $Mg(NH_4)PO_4 \cdot$ac. en forma de gel. No se forma la forma cristalina $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ (nombre mineralógico, estruvita). El acetilacetonato de zirconio (IV) es estabilizador para la fase de gel e impide la formación de compuestos cristalinos. Los compuestos cristalinos (tal como $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$/estruvita) tienen, tal como ha resultado a partir de trabajos de investigación de la solicitante, valores de expansión esencialmente menores.

Mediante la expansión de las masas de incorporación durante el proceso de fraguado se generan presiones por encima de 100 N/mm^2. El efecto de acetilacetonato de zirconio (IV) sobre el comportamiento de fraguado aparece ya de manera medible a partir de aproximadamente el 0,008 al 0,01 % en peso de acetilacetonato de zirconio (IV) (efecto sorprendente). A partir de alrededor del 1,0 % en peso de acetilacetonato de zirconio (IV) (calidad del 96 % en peso) los valores de expansión tienden, por regla general, hacia un valor límite del 5 %.

Como han mostrado ensayos comparativos, expansiones de este tipo en masas de incorporación de MgO unidas a fosfato con soluciones de sol de sílice **no** se generan mediante los siguientes compuestos de acetilacetona (comercialmente disponibles):

Ejemplos/elección (ensayos infructuosos con ellos):

Al(acac)$_3$ = acetilacetonato de aluminio,
Li(acac) = acetilacetonato de litio,

o también acetil-acetona sola.

El comportamiento del acetilacetonato de zirconio (IV) es extraordinario y adaptado a sus propiedades catalíticas descritas y mencionadas con frecuencia. Eventualmente, mediante el complejo de acetilacetonato de hafnio (IV) completamente análogo pueden conseguirse valores de expansión similares, pero Hf es esencialmente más costoso que Zr.

La presente invención se refiere en particular al uso de una masa cerámica de incorporación (masa de incorporación de fundición) del tipo MgO-SiO_2 unido a fosfato en la odontología para la fabricación de piezas fundidas telescópicas, por ejemplo coronas telescópicas.

Las coronas telescópicas son en la técnica dental cualquier tipo de coronas dobles. Las coronas dobles se componen de una corona primaria sésil y una corona secundaria deslizada sobre la misma. La corona primaria se cementa en la incorporación, por regla general, con un cemento sobre el muñón rectificado, mientras que la corona secundaria se introduce en la prótesis dental. Al introducirse la prótesis parte primaria y parte secundaria se deslizan una en otra de manera telescópica ambas partes. De esta manera se produce la sujeción deseada. El material de corono metálica son, por ejemplo, aleaciones dentales habituales a base de CoCrMo, CoCrMoW, NiCrMo o también tipos de aleaciones que contienen metales Au, Pd, Pt. La corona primaria sésil mediante adaptación (se ha cementado) con la corona secundaria que va a deslizarse sobre la misma deben deslizarse de manera deslizante con precisión una sobre otra, de modo que se da una adherencia mediante la saliva (fuerzas de adhesión), de modo que ambas partes están suficientemente unidas. Las fuerzas de extracción entre corona sésil y corona deslizada sobre la misma deben ser tan fuertes que, en el ciclo de masticación normal, la prótesis no se afloje, pero la prótesis pueda extraerse del paciente para fines de limpieza. Por este motivo debe ser tan pequeña la fricción.

En el caso de la técnica de fundición telescópica, la parte secundaria debe presentar un pequeño espaciamiento, pero controlado, con respecto a la piarte primaria. El espaciamiento ascenderá, por regla general, a de +20 a +100 µm. Los límites para la expansión total se indican mediante la suma de la expansión de fraguado máxima y la

expansión térmica.
La parte primaria debe presentar ya una ranura con respecto al muñón. Esta parte primaria debe unirse (cementarse) firmemente mediante una unión adhesiva adherente entre muñón y parte primaria. De esta manera, la parte primaria debe presentar una ranura en el orden de magnitud de 50 a 100 μm con respecto al muñón. La geometría ampliada de la ranura primaria se realiza en la técnica de fundición mediante la interacción de expansión de fraguado (ajustable) y expansión térmica (no variable). La parte secundaria que va a deslizarse sobre la misma debe presentar de nuevo una geometría ampliada con una pequeña ranura con respecto a la parte primaria. En este campo de aplicación, es por lo tanto especialmente ventajoso cuando de acuerdo con la invención se aumenta la expansión de fraguado.

Preferentemente, la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene un porcentaje de al menos aproximadamente el 0,008 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 0,05 % en peso de acetilacetonato de Zr (IV). De manera especialmente preferente la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene un porcentaje de hasta aproximadamente el 0,5 % en peso, preferentemente un porcentaje de hasta aproximadamente el 0,2 % en peso de acetilacetonato de Zr (IV).

Como formador de coloides o formador de geles para la masa cerámica de incorporación puede usarse por ejemplo una solución acuosa de sol de sílice con un contenido de hasta aproximadamente el 40 %.

La mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene preferentemente MgO, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 %.

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la solución de acuerdo con la invención, la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene como aglutinante que contiene fosfato una mezcla de un MgO reactivo así como $NH_4H_2PO_4$. Además la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene preferentemente como componente predominante SiO_2 en la modificación como cuarzo alfa y/o cristobalita alfa o también como SiO_2 amorfo (vidrio).

Es objeto de la presente invención además un procedimiento para la fabricación de piezas fundidas de precisión para aplicaciones médicas dentales, en el que se produce una pasta de masa de incorporación a partir de una mezcla de polvo de cerámica que contiene un aglutinante que contiene fosfato, que se mezcla con un formador de coloides o un formador de geles, conteniendo la mezcla de polvo de cerámica un porcentaje de acetilacetonato de Zr (IV), se transfiere la pasta de masa de incorporación a un recipiente, en el que se encuentra una impresión de la pieza fundida que va a fabricarse de un material de cera o un material de plástico, se deja fraguar después la masa cerámica de incorporación y se calienta, y vertiéndose en el molde de fundición caliente obtenido a partir de la masa de incorporación un material fundido que comprende una aleación líquida seleccionada de aleaciones de base de CoCrMo, CoCrW, CoCrMoW y Au.

Por último, es objeto de la presente invención el uso de una masa cerámica de incorporación del tipo descrito anteriormente para la fabricación de piezas fundidas telescópicas precisas, siendo estas en particular coronas telescópicas precisas, tal como por ejemplo coronas dobles que se componen de una corona primaria sésil y una corona secundaria deslizada sobre la misma.

Las características mencionadas en las reivindicaciones dependientes se refieren a perfeccionamientos preferidos de la solución de objetivos de acuerdo con la presente invención. Otras ventajas de la invención resultan de la siguiente descripción detallada.

A continuación se describe en detalle la presente invención por medio de ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos.

A este respecto muestran

la Figura 1 una representación gráfica relativa a la expansión de fraguado en % para mezclas de cerámica con distintos porcentajes de acetilacetonato de Zr (IV);

la Figura 2 una representación gráfica adicional relativa a la expansión de fraguado en % para mezclas de cerámica con distintos porcentajes de acetilacetonato de Zr (IV) en cada caso en un tiempo de fraguado posterior.

<u>Ejemplos y aplicaciones</u>

Ejemplo 1: Masa de incorporación unida a fosfato para la técnica de corona-puente

Composición (base):

Como aglutinante se usó MgO cáustico (= reactivo) (al 7 % en peso) - $NH_4H_2PO_4$ (al 12 % en peso). Como

componentes de cerámica resistentes al fuego (componentes restantes) sirvieron modificaciones de SiO_2 en forma de partículas de cuarzo alfa y cristobalita alfa. El espectro del diámetro de grano de las partículas ascendió a aproximadamente de 20 a 300 µm. Para aumentar la expansión de fraguado tuvo lugar la adición de acetilacetonato de zirconio (IV) en forma de polvo (pureza del 96 %, anhidro) en distintas fracciones. Estas mezclas de cerámica (200 g) se mezclaron en cada caso con 43 ml de solución acuosa de sol de sílice al 25 % (datos de porcentaje en peso).

Los resultados de medición están representados en la **Figura 1**:

sin la adición de acetilacetonato de zirconio (IV), la expansión de fraguado después de 15 min asciende al 1,1 %. Entonces ha finalizado prácticamente (casi el 99 %). Después de 9 min 15 s, la temperatura del proceso de fraguado atraviesa el máximo de temperatura con 83 °C.

En el caso de una adición del 0,2 % en peso de acetilacetonato de zirconio (IV), la expansión de fraguado después de 15 min asciende al 1,80 %. Después de 20 min, el valor de expansión de fraguado se encuentra al 1,85 %. Entonces ha finalizado prácticamente. Después de 9 min 45 s, la temperatura atraviesa, como consecuencia de la reacción química del proceso de fraguado, atraviesa el máximo de temperatura con 83 °C.

Con la composición indicada de esta masa de incorporación para la técnica de corona-puente con la aleación de base Co67Cr28Mo5 (componentes secundarios por debajo del 1 % son C, Si, Mn), es óptima esta expansión de fraguado (adaptada para componentes de corona y puente: resultados de fundición y prótesis extraíble /nombre técnico dental, fundición modelo). Una sinterización del molde de fundición al calentarse hasta 950 °C/1 h no tuvo prácticamente lugar (-0,08 %).

Con porcentajes crecientes de acetilacetonato de zirconio (IV) los valores de expansión de fraguado tienen de manera asintótica hacia el valor del 4 % (15 min, proceso de fraguado prácticamente completo). El final temporal del proceso de fraguado se encuentra, invariablemente, en 15 min. Los máximos de temperatura se atraviesan después de 9 min 30 s hasta 10 min 30 s con valores invariables de 81 a 83 °C. Las expansiones de fraguado de una serie de mediciones, con repeticiones, “expansión de fraguado en función del contenido en acetilacetonato de zirconio (IV)” se han representado de forma resumida en la **Figura 1** para la composición de base mencionada anteriormente.

Con la aplicación de adiciones de acetilacetonato de zirconio (IV) pueden producirse todas las propiedades de expansión de fraguado en función de la composición de los polvos de masa de incorporación y la composición de la aleación de fundición para la técnica de corona-puente como también para la prótesis dental extraíble (en la jerga de la técnica dental denominado también “fundición modelo”). En este sentido es importante que ni la evolución de la temperatura ni los tiempos de fraguado varíen esencialmente mediante la adición de acetilacetonato de zirconio (IV). Con ello se da una mayor holgura para la adaptación a las propiedades de diferentes tipos de masas y aleaciones así como a las distintas técnicas de procesamiento en la técnica dental.

Ejemplo 2: Masa de incorporación unida a fosfato para la técnica telescópica

Composición (base):

Como aglutinante se usó MgO cáustico (= reactivo) (al 7,5 % en peso) - $NH_4H_2PO_4$ (al 14 % en peso). Como componentes de cerámica resistentes al fuego (componentes restantes) sirvieron modificaciones de ZrC y SiO_2 al 1,2 % en forma de partículas de cuarzo alfa y cristobalita alfa con un espectro del diámetro de grano de las partículas de por ejemplo 20 a 300 µm. Para aumentar la expansión de fraguado tuvo lugar la adición de acetilacetonato de zirconio (IV) en forma de polvo (pureza del 96 %, anhidro) en distintas fracciones. Estas mezclas de cerámica (200 g) se mezclaron en cada caso con 44 ml de solución acuosa de sol de sílice al 30 % (datos de porcentaje en peso).

Los resultados de medición están representados de manera resumida en la **Figura 2**:

sin la adición de acetilacetonato de zirconio (IV), la expansión de fraguado después de 20 min asciende al 2,8 %. Entonces ha finalizado prácticamente (casi el 99 %). Después de 10 min 15 s, la temperatura del proceso de fraguado atraviesa el máximo de temperatura con 87 °C.

En el caso de una adición de solo el 0,05 % en peso de acetilacetonato de zirconio (IV), la expansión de fraguado después de 20 min asciende al 3,25 %. Después de 11 min, la temperatura, como consecuencia de la reacción química del proceso de fraguado, atraviesa el máximo de temperatura a 86 °C.

A partir de la representación de acuerdo con la **Figura 2** puede reconocerse que las expansiones de fraguado con porcentajes crecientes de acetilacetonato de zirconio (IV) aumentan de manera constante. Para mayores porcentajes de acetilacetonato de zirconio (IV) la expansión de fraguado tiende de manera asintótica hacia el valor del 4,8 % (el 0,2 % en peso). Los máximos de temperatura se encontraban en todos los casos entre 84 °C y 87 °C. Los tiempos de reacción para ello se encontraban entre 11 min y 11 min 30 s.

Con la composición dada, la masa de incorporación es óptima para la técnica telescópica por ejemplo para la aleación de base Co65Cr21Mo6W6 (componentes secundarios por debajo del 1 % son Fe, Si, Mn) para la fabricación de la parte secundaria de un telescopio.

Se llevaron a cabo tres ensayos de fundición de precisión con aleaciones Co65Cr21Mo6W6, parte secundaria telescópica:

(a) 0,10 % de acetilacetonato de zirconio (IV): la pieza fundida era demasiado estrecha
(b) 0,13 % de acetilacetonato de zirconio (IV): la pieza fundida se adaptaba con precisión. Las ranuras entre parte primaria y secundaria de la fundición de metal se encontraban en de +50 µm a +80 µm.
(c) 0,15 % acetilacetonato de zirconio (IV): la pieza fundida era demasiado ancha.

Con respecto a otros detalles con respecto al tema de la técnica de fundición se remite de manera complementaria a las realizaciones contenidas en la solicitud DE 10 2013 109 039.7 del 21/8/2013.

REIVINDICACIONES

1. Masa cerámica de incorporación para la fabricación de un molde de fundición para aplicaciones médicas dentales, produciéndose la masa de incorporación a partir de una mezcla de polvo de cerámica que contiene un aglutinante que contiene fosfato, que se mezcla con un formador de coloides o un formador de geles, **caracterizada por que** la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene acetilacetonato de Zr (IV).

2. Masa cerámica de incorporación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene un porcentaje de al menos el 0,008 % en peso, preferentemente al menos el 0,05 % en peso de acetilacetonato de Zr (IV).

3. Masa cerámica de incorporación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene un porcentaje de hasta el 0,5 % en peso, preferentemente un porcentaje de hasta el 0,2 % en peso de acetilacetonato de Zr (IV).

4. Masa cerámica de incorporación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** como formador de coloides o formador de geles para la masa cerámica de incorporación está prevista una solución acuosa de sol de sílice con un contenido de hasta el 40 %.

5. Masa cerámica de incorporación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene MgO, preferentemente en una cantidad del 5 % al 10 %.

6. Masa cerámica de incorporación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene como aglutinante que contiene fosfato una mezcla de un MgO reactivo así como $NH_4H_2PO_4$.

7. Masa cerámica de incorporación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la mezcla de polvo de cerámica, de la que se parte, contiene como componente predominante SiO_2 en la modificación como cuarzo alfa y/o cristobalita alfa y/o SiO_2 amorfo (vidrio).

8. Procedimiento para la fabricación de piezas fundidas de precisión para aplicaciones médicas dentales, en el que se produce una pasta de masa de incorporación a partir de una mezcla de polvo de cerámica que contiene un aglutinante que contiene fosfato, que se mezcla con un formador de coloides o un formador de geles, conteniendo la mezcla de polvo de cerámica un porcentaje de acetilacetonato de Zr (IV), se transfiere la pasta de masa de incorporación a un recipiente, en el que se encuentra una impresión de la pieza fundida que va a fabricarse de un material de cera o de plástico, se deja fraguar después la masa cerámica de incorporación y se calienta, y vertiéndose en el molde de fundición caliente obtenido a partir de la masa de incorporación un material fundido que comprende una aleación líquida seleccionada de aleaciones a base de CoCrMo, CoCrW, CoCrMoW y Au.

9. Procedimiento para la fabricación de piezas fundidas de precisión de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** se produce una pasta de una masa cerámica de incorporación con las características de una de las reivindicaciones 1 a 7.

10. Uso de una masa cerámica de incorporación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de piezas fundidas telescópicas precisas.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** las piezas fundidas telescópicas fabricadas son coronas telescópicas precisas, en particular coronas dobles que se componen de una corona primaria fija y una corona secundaria deslizada sobre la misma.

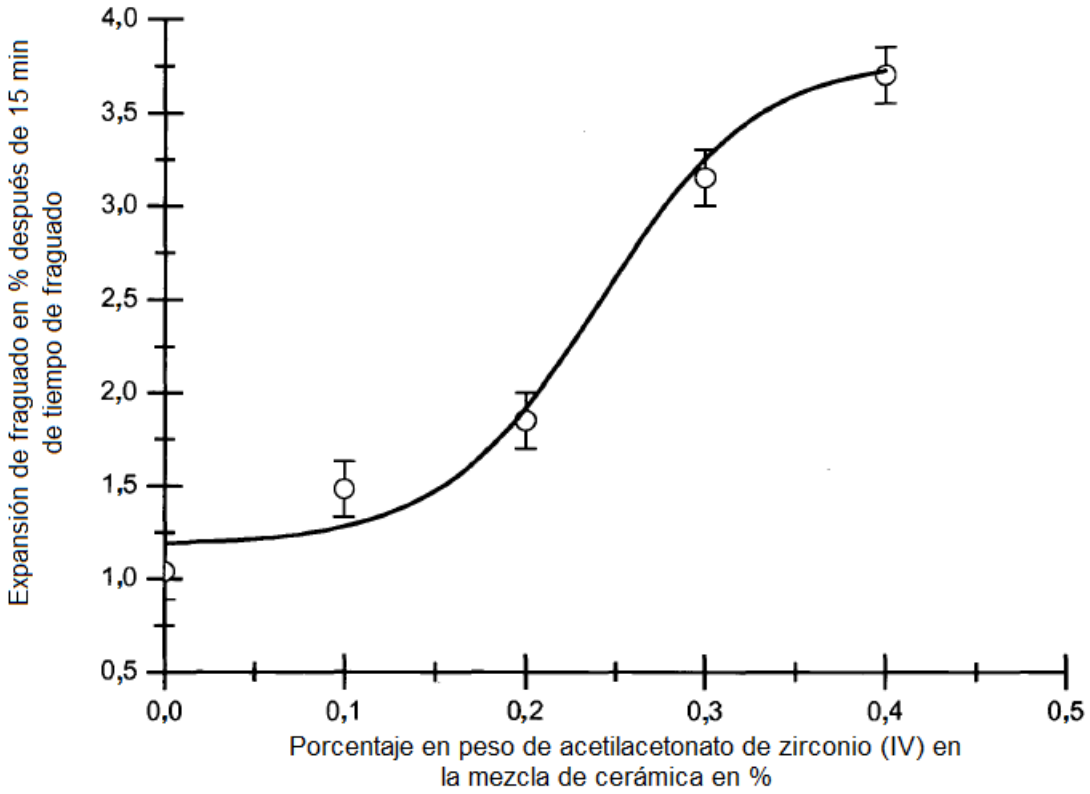
Expansión de fraguado en % después de 15 min de tiempo de fraguado
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
Porcentaje en peso de acetilacetonato de zirconio (IV) en la mezcla de cerámica en %

Figura 1

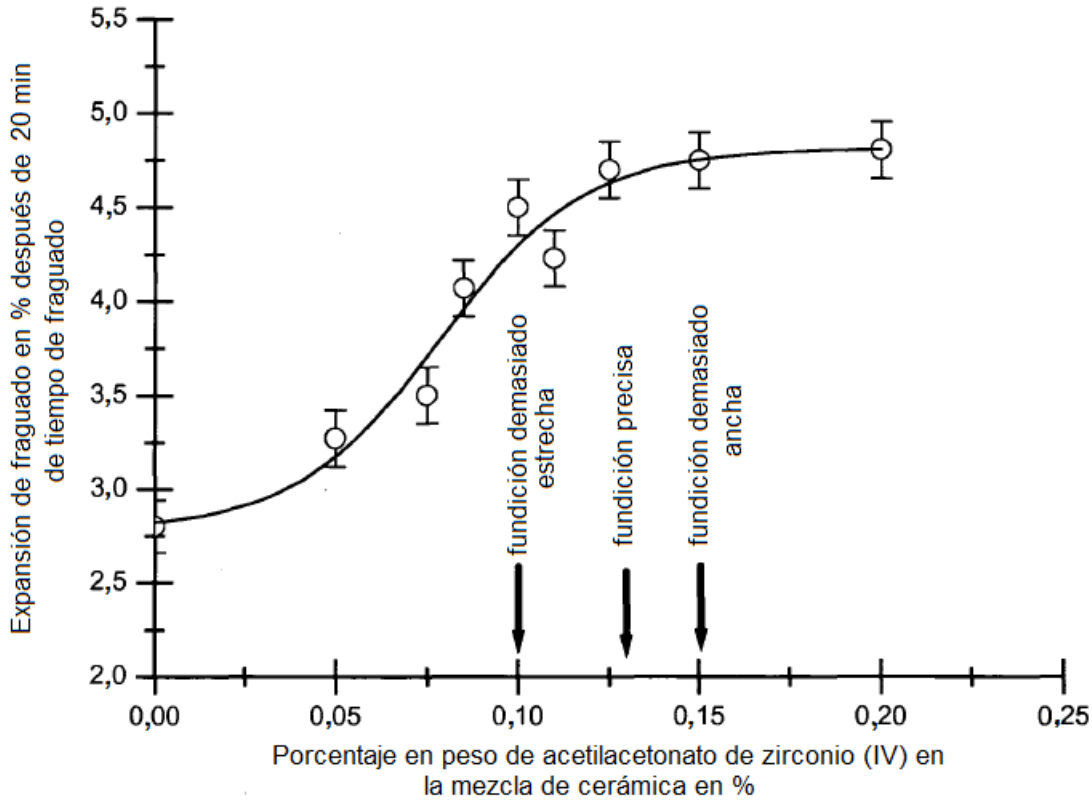
Expansión de fraguado en % después de 20 min de tiempo de fraguado
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
0,00
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
fundición demasiado estrecha
fundición precisa
fundición demasiado ancha
Porcentaje en peso de acetilacetonato de zirconio (IV) en la mezcla de cerámica en %

Figura 2