

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 320**

51 Int. Cl.:

<b>A61C 8/00</b>	(2006.01)
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>C04B 35/115</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/632</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/634</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/638</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/645</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2006 PCT/EP2006/069381**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2007 WO07065914**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06819913 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 1960319**

54 Título: **Procedimiento para producir material transparente de cerámica de óxido de aluminio**

30 Prioridad:

**08.12.2005 DE 102005059099**

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

**07.12.2016**

73 Titular/es:

**CERAMTEC GMBH (100.0%)  
CeramTec-Platz 1-9  
73207 Plochingen, DE**

72 Inventor/es:

**BRÄUER, VOLKER;  
KLOTZ, DIETMAR;  
STINGL, PETER;  
WITTIG, FRANK y  
ZIMMERMANN, ULF-DIETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 593 320 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir material transparente de cerámica de óxido de aluminio

Es objeto de la presente invención un procedimiento para producir un cuerpo sinterizado de material transparente de cerámica de óxido de aluminio.

5 La cerámica de  $Al_2O_3$  es un material preferido en la prostodoncia y en la técnica dental, en particular debido a su biocompatibilidad. Gracias a una adecuada composición especial de material y a métodos de preparación específicos, se puede preparar una cerámica translúcida o transparente, que presenta una estructura con tamaño medio de grano especialmente reducido, y preferiblemente se utiliza en odontología para la regulación de la alineación dental. Con alambres tensores se regulan los dientes en los que se colocan los denominados "aparatos dentales". Debido a las propiedades de material antes mencionadas, cada vez con mayor frecuencia se fabrican los aparatos dentales con cerámica de alta resistencia.

10 El documento JP7187758 A presenta un procedimiento para producir un cuerpo moldeado de óxido de aluminio, en el que se mezcla óxido de aluminio en polvo, de una pureza de 99,99%, con 0,1% en peso de MgO. El óxido de aluminio en polvo tiene un tamaño medio de partícula de 0,2 micrómetros. Se mezclan aditivos orgánicos con los polvos de óxido, para preparar una masa para moldeo por inyección. Se moldea por inyección esta masa, se presinteriza a 1.300°C y finalmente se compacta isostáticamente en caliente, bajo atmósfera de argón, a 1.000 bares y 1.350°C.

El objeto de la presente invención es producir una cerámica de  $Al_2O_3$  transparente, de grano fino, que además presente excelentes propiedades mecánicas.

20 El objeto se consigue mediante un procedimiento de producción, en el que se preparan cuerpos verdes mediante moldeo por inyección a alta presión y, tras el desaglutinamiento y la presinterización, se someten a una compactación final por prensado isostático en caliente (PIC).

El resultado es una cerámica de  $Al_2O_3$  densa, libre de poros y transparente, con un tamaño medio de cristalito inferior a 1  $\mu m$ , preferiblemente inferior a 0,6  $\mu m$ .

25 La invención se explica con más detalle por medio de un ejemplo de realización.

En primer lugar, se efectuó la preparación de la masa de una masa para inyección:

Se utilizaron las siguientes materias primas: arcilla con las siguientes características: pureza = 99,99%; superficie específica del polvo: 13  $m^2/g$ ; tamaño medio de grano 0,16  $\mu m$ .

30 MgO con las siguientes características: pureza = 99,98%; superficie específica del polvo: 33  $m^2/g$ ; tamaño medio de grano 0,05  $\mu m$ .

Para preparar el preparado para inyección se homogeneizaron durante cuatro horas 1,050 kg de  $Al_2O_3$ , 300 ppm de MgO y 10 g de ácido graso, con bolas de molienda de  $Al_2O_3$  en un molino de bolas con vibración.

35 Posteriormente, en una amasadora se realizó la adición del aglutinante. Se añadieron a la premezcla: 3,1% de una mezcla de poli(alcohol vinílico), 4,2% de ceras, 3,3% de una mezcla de alcohol graso y poli(acetato de vinilo), 2,3% de plastificante y 0,7% de ácido graso. El tiempo de amasado fue una hora. Se retiró la masa de la amasadora y se eliminaron los componentes poco homogeneizados. A continuación, en la amasadora limpia, se realizó la granulación de la masa por efecto de la temperatura, a 95°C.

Se fraccionó el granulado con un tamiz de 630  $\mu m$  y un tamiz de 6 mm, de modo que se obtuvo un granulado para moldeo por inyección de una fracción con tamaño de gránulo de 0,63  $\mu m$  a 6 mm.

40 En el siguiente paso de procedimiento se realizó la inyección del cuerpo verde:

En una máquina de inyección a alta presión se produjeron mediante moldeo por inyección a alta presión, de manera totalmente automática, cuerpos moldeados (elementos constructivos) a una temperatura de inyección de 140°C y una presión eficaz de inyección específica de 700 bares.

45 Debe elegirse la temperatura durante la inyección de modo que el granulado se funda homogéneamente, pero no se deterioren térmicamente los componentes orgánicos. La inyección se lleva a cabo en dos etapas. Primeramente se llena lentamente el canal de inyección y después se efectúa un llenado rápido del molde. Con la denominada "presión final" se cierra el molde, con lo que las piezas no se deshacen cuando se libera la presión. Sin embargo, la presión final no debe ser tan alta como para dañar las piezas. Debe prestarse atención a que la densidad en verde presente un valor homogéneo en el cuerpo moldeado.

50 Mediante el moldeo por inyección a alta presión se consigue un llenado particularmente denso y homogéneo de los moldes de inyección, lo que resulta ventajoso para el crecimiento del grano en el subsiguiente proceso de

sinterización.

Como paso adicional de procedimiento se efectuó el desaglutinamiento:

5 El desaglutinamiento, es decir, la eliminación del aglutinante del cuerpo verde, se realizó en un horno eléctrico. Se calentaron lentamente los elementos constructivos hasta 380°C, en el transcurso de 80 horas. Se mantuvo el horno a esta temperatura durante 4 horas y luego se apagó. Después de un período de enfriamiento de 12 horas se extrajeron los cuerpos verdes desaglutinados.

El siguiente paso de procedimiento fue la presinterización:

10 Para poder realizar con éxito la compactación isostática en caliente, las piezas deben tener una porosidad cerrada. Para ello se lleva a cabo una presinterización. En el presente ejemplo de realización, se realizó la presinterización en un horno eléctrico conforme al siguiente programa: el calentamiento se efectuó con una elevación de temperatura de 100°C/hora desde 30°C hasta 1.240°C. A esta temperatura se mantuvo el horno durante 1,5 horas y luego se apagó.

En otro ejemplo de realización se llevaron a cabo el desaglutinamiento y la presinterización, sucesivamente, en el mismo horno eléctrico. Para ello se desaglutinaron y presinterizaron los cuerpos moldeados en el transcurso de 46 horas a 1.240°C, se mantuvo el horno a esta temperatura durante 1,5 horas y luego se apagó.

15 Tras la presinterización, el tamaño medio de grano era 0,3 µm, determinado según la norma DIN V ENV 523, parte 3.

Finalmente se realizó el prensado isostático en caliente:

20 Se compactaron las piezas presinterizadas en una prensa isostática en caliente que estaba equipada con elementos calefactores de molibdeno. Para ello, se colocaron las piezas en un crisol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cerrable. Se purgó con argón el recipiente en el que se encontraba el crisol. Después se calentó hasta 1.275°C con una elevación de temperatura de 10°K/minuto, con un simultáneo incremento lineal de la presión de argón hasta 1.500 bares. Al alcanzar una temperatura de 1.275°C se inició un tiempo de mantenimiento de 1 hora. Se enfrió hasta 800°C el horno, con un descenso de temperatura de 10°K/minuto y simultáneo alivio de la presión. A continuación se enfrió la mezcla a 200°C y se dejó salir lentamente el gas.

25 Después de esto se retiraron las piezas acabadas. No sólo eran translúcidas, sino incluso transparentes. Se determinaron los siguientes valores del material:

Tabla 1: Valores del material y métodos de ensayo

Característica	Unidad	Valor	Método de ensayo
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	3,99	DIN EN 60672-2
Resistencia a la flexión	MPa	950	3 puntos, distancia de apoyos 10 mm
Módulo E	GPa	417	DIN EN 60672-2
Dureza HV <sub>10</sub>		2.130	DIN V ENV 843-3
Tamaño medio de grano	µm	0,4	DIN V ENV 623, Parte 3
Transmisión directa	%	28	X-Rite 8200 (de la empresa X-Rite; EE.UU.)

Tabla 2: Influencia del procedimiento de conformado sobre las propiedades del material

Propiedad	Unidad	Prensado (1.800 bares) + PIC	Inyección a baja presión + PIC	Inyección a alta presión + PIC
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	3,99	3,99	3,99
Tamaño medio de grano	µm	1,56	0,58	0,4
Resistencia a la flexión	MPa	851	898	950
Dureza HV10		1.867	2.015	2.130
Resistencia a la rotura K <sub>IC</sub>	MPam <sup>1/2</sup>	3,4	4,1	4,2
Transmisión directa a 650 nm	%	18	24	28
Módulo E	GPa	417	417	417

La Tabla 2 muestra una comparación entre las propiedades del material de cuerpos sinterizados de cerámica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se han preparado por distintos procedimientos. Para todos los materiales se mantuvo constante el preparado: composición idéntica; idénticos polvos de partida. En la primera columna se encuentran los valores de cuerpos sinterizados cuyos cuerpos verdes habían sido conformados por prensado uniaxial. En los cuerpos sinterizados de la segunda columna, el conformado del cuerpo verde se realizó mediante moldeo por inyección a baja presión (presión máxima 10 bares) y en la tercera columna se encuentran los resultados de los cuerpos sinterizados que habían sido conformados y sinterizados mediante el procedimiento según la invención. Se aprecia un aumento drástico en las propiedades de material desde el conformado convencional por prensado uniaxial hasta el moldeo por inyección a baja presión y el moldeo por inyección a alta presión, aunque todos los cuerpos sinterizados se precalcinaron mediante el mismo procedimiento de sinterización y luego prensados isostáticamente en caliente (PIC) con idéntico procedimiento. Aumentan la resistencia, la dureza y la resistencia a la rotura. En particular, el tamaño medio de grano, que tiene una influencia esencial sobre las propiedades mecánicas, se reduce a valores que no se conocen en la técnica anterior. Es un requisito previo para obtener un cuerpo denso y libre de poros, con propiedades transparentes o translúcidas y alta resistencia mecánica, la aplicación de un procedimiento que permita una precompactación lo más homogénea posible. Se pretende lograr una estructura cristalina fina, lo más exenta de defectos que sea posible. Resulta sorprendente que con el moldeo por inyección a alta presión descrito en lo que antecede se puedan producir cuerpos verdes suficientemente homogéneos, de los que se originan, mediante el procedimiento PIC, elementos constructivos cercanos a la densidad teórica y con una estructura de grano muy fino, que son transparentes. No obstante, en general también se puede controlar el proceso para originar cuerpos sinterizados translúcidos. Además, los materiales producidos de este modo tienen una resistencia no alcanzada hasta la fecha con óxido de aluminio puro.

Según la técnica anterior, como es conocido, por ejemplo, a partir del documento EP0756586 B1 y la publicación de Krell *et al.*, "Verarbeitung von Feinst- und Nanopulvern", DKG-Symposium, Erlangen, 4-5 de diciembre de 2001, se han podido conseguir materiales de óxido de aluminio transparentes, de alta resistencia, solamente mediante la selección de polvos de partida de gran actividad, de grano fino y alta pureza, con los cuales se ha logrado, mediante un proceso de conformación adecuado, una estructura con pocos defectos, libre de poros.

En el documento EP 0756586 se describen sin excepción procedimientos de conformado que parten de una suspensión líquida. Mediante procedimientos adecuados, tales como colada en gel, liofilización/PIF o filtración a presión, se elimina el líquido de la suspensión y se forma, en el caso ideal, un cuerpo verde homogéneo. La ventaja decisiva del "conformado líquido" es el hecho de que, gracias a la movilidad inicial de las partículas sólidas dentro del medio líquido, se consigue, con una ejecución adecuada del proceso, un empaquetamiento lo más denso posible de las partículas sólidas. Así se pueden preparar cuerpos moldeados con escasos defectos y buenas propiedades ópticas y mecánicas. Tales estructuras o cuerpos moldeados con escasos defectos no se pueden realizar mediante los procedimientos de conformado por prensado habituales, por ejemplo el prensado en seco o el prensado isostático.

Todos los métodos de prensado comunes se basan en la compactación de granulados que se preparan, entre otros métodos, por procedimientos de secado por pulverización. Debido a la estructura esférica de los granulados, es inevitable que se creen cuñas entre los gránulos compactados, que no se pueden eliminar por completo en el proceso de sinterización posterior. Estas cuñas que quedan en la estructura afectan negativamente tanto a las propiedades ópticas como a las propiedades mecánicas.

Según el diagrama, Figura 1, que se ha tomado de la publicación de Krell *et al.*, "Verarbeitung von Feinst- und Nanopulvern", DKG-Symposium, Erlangen, 4-5 de diciembre de 2001, y en el que se muestra la influencia del procedimiento de conformado sobre la densidad en la sinterización de óxido de aluminio de alta pureza, resulta evidente que con el procedimiento de prensado convencional no se obtiene la densidad teórica debido a la porosidad residual, y se alcanzan altas densidades sólo a temperaturas elevadas. En el diagrama se representa frente a la temperatura la densidad relativa que se consigue con los distintos métodos de conformado. La curva 1 reproduce el perfil de densidad en el caso de la colada en gel, en donde se consigue una densidad en verde de 56% a 60%; la curva 2 reproduce el perfil de densidad en el caso de la filtración a presión, en donde se consigue una densidad en verde de 64% a 66%; la curva 3 reproduce el perfil de densidad en el caso del PIF, en donde se consigue una densidad en verde de 58% a 60%, y la curva 4 reproduce el perfil de densidad en el caso del prensado en seco uniaxial, en donde se consigue una densidad en verde de 57% a 58%.

Dado que la temperatura es la fuerza impulsora del crecimiento del grano durante la sinterización, a temperaturas de  $1.400^\circ\text{C}$  se originan estructuras de grano relativamente grueso, con un nivel de resistencia comparativamente bajo. La finalidad principal del desarrollo de un material es, por tanto, proporcionar una tecnología que permita alcanzar la densidad teórica a las temperaturas más bajas posibles. Como se desprende del diagrama, esto es posible en el caso del procedimiento de conformado líquido; las temperaturas de sinterización necesarias están muy por debajo del nivel del procedimiento de prensado. Con ello son posibles estructuras cristalinas finas con altos valores de resistencia y buenas propiedades ópticas. Si, por ejemplo, se detiene la calcinación de sinterización al 96% de la densidad teórica y después se logra la compactación final mediante prensado isostático en caliente, se obtienen estructuras cristalinas finas, casi exentas de poros.

Para poder de producir en grandes cantidades piezas moldeadas muy complicadas, por ejemplo aparatos dentales

de cerámica, son necesarios procedimientos fiables en cuanto al proceso y adecuados para grandes series. Los métodos tales como la filtración a presión o la colada en gel no se consideran adecuados para ello por razones de coste. Por lo tanto, se ha desarrollado un procedimiento de moldeo por inyección adecuado para producir aparatos dentales translúcidos de alta resistencia.

5 Como es sabido en general, en el conformado mediante moldeo por inyección se parte de un material a granel similar a un granulado. Según el diagrama, el procedimiento de moldeo por inyección (es decir, el conformado que no se basa en una suspensión) parece poco adecuado para la producción de materiales finamente cristalinos de alta resistencia, con escasos defectos. En el caso de la presente invención resulta más sorprendente el efecto de que, acoplado con una tecnología PIC apropiada, se puedan producir aparatos dentales transparentes, de alta  
10 resistencia, con estructura cristalina fina. En el proceso de conformado se siguieron dos direcciones, el moldeo por inyección a baja presión, con una presión máxima de 20 bares, y el moldeo por inyección a alta presión, con una presión máxima de 700 bares.

Según la Tabla 2 resulta evidente que, en comparación con las piezas prensadas, en el caso del procedimiento de moldeo por inyección el tamaño medio de grano de la estructura disminuye drásticamente, y se consiguen valores en el rango de aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$ . Mediante el procedimiento PIC se logra la densidad teórica, es decir, las piezas presentan una elevada translucidez. La escasez de defectos, combinada con estructuras finamente cristalinas, conduce a excelentes propiedades mecánicas, lo que se manifiesta especialmente en la excelente resistencia a la flexión de 949 MPa. Con ayuda del procedimiento según la invención se pueden producir piezas sinterizadas, por ejemplo aparatos dentales, que no ya no necesitan más elaboración, contrariamente al estado  
15 actual de la técnica.

En el estado de la técnica, para producir materiales con propiedades similares se describen técnicas de conformado que esencialmente permiten sólo geometrías simples. Según el procedimiento descrito en el documento EP 0 756 586 B1, se consiguen tamaños de grano menores o iguales a 1,5  $\mu\text{m}$  con filtración a presión, prensado isostático con liofilización previa, o por medio de colada en gel. Sin embargo, estos métodos no permiten elementos constructivos complejos sin que se requieran costosos pasos de elaboración posterior. En particular, mediante  
25 procedimientos de mecanizado duro se puede afectar negativamente a la superficie de materiales cerámicos. La impresión visual, y sobre todo la resistencia, se ven afectadas de manera negativa por muescas o desconchones.

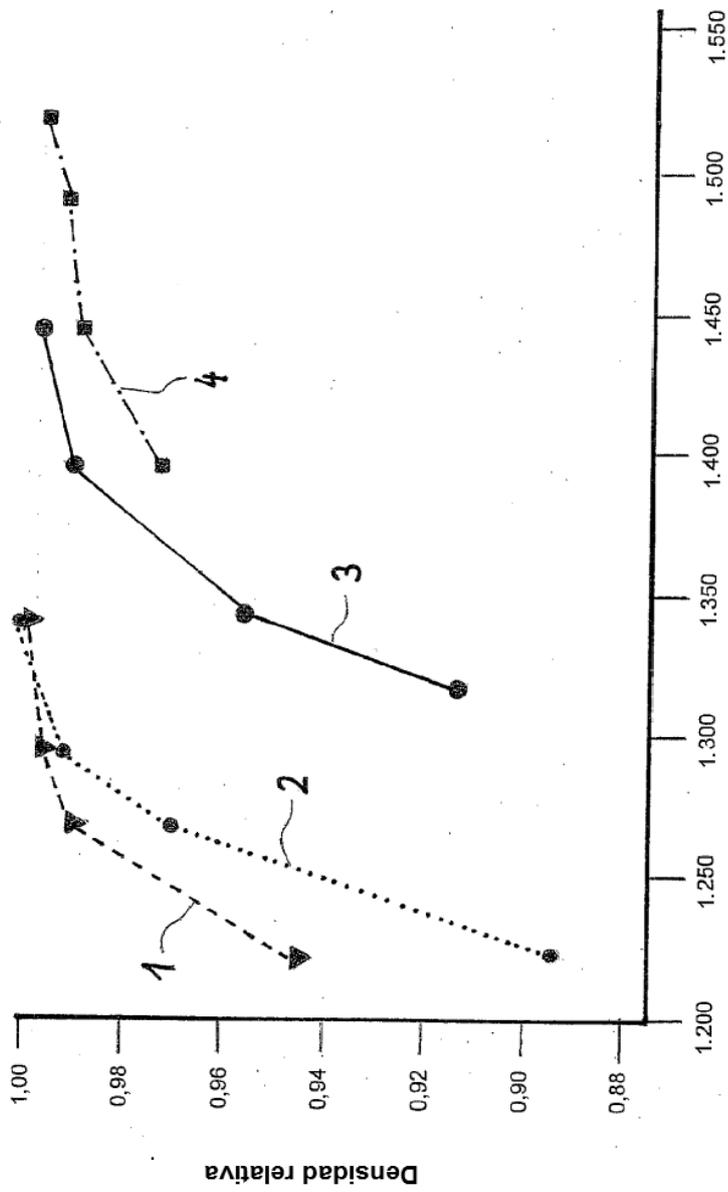
Puesto que ya no es necesario un mecanizado duro posterior, los cuerpos sinterizados producidos según el procedimiento de la invención presentan resistencias muy elevadas. De este modo es posible reducir las dimensiones de los aparatos dentales. Además, se puede prescindir por completo de componentes hasta ahora necesarios tales como, por ejemplo, forros metálicos para guiar los alambres tensores. Así, estos son aún más discretos. Además, con el moldeo por inyección a alta presión se pueden realizar geometrías complejas que hasta  
30 ahora solo se planteaban en las versiones metálicas.

Puesto que ya no es necesaria una elaboración de las piezas sinterizadas, la superficie tiene una rugosidad muy baja. Son valores típicos Ra: 0,08  $\mu\text{m}$ , Rz: 0,7  $\mu\text{m}$ , Rt: 1,3  $\mu\text{m}$  (según la norma DIN EN ISO 4287). La determinación de la rugosidad se realizó con un Hommel Tester TK 100, intervalo de medida 80  $\mu\text{m}$ , línea de onda 60, pista de palpación 1,50 mm, Lc 0,250 mm, filtro M1 DIN 4777. Como consecuencia de la baja rugosidad, la fricción disminuye. Cuando se utilizan como aparatos dentales cuerpos sinterizados producidos según la invención, resultan superfluas capas intermedias como adyuvantes de deslizamiento, los denominados forros internos o "inliners", que  
35 en parte son comunes en los aparatos dentales según la técnica anterior, a causa de sus superficies rugosas, por lo que se acrecienta la comodidad de uso y se mejora la impresión estética.

40

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para producir un cuerpo sinterizado de material de cerámica de óxido de aluminio transparente con una transmisión global a 650 nm  $\geq$  60%, caracterizado por que se utiliza arcilla con un grado de pureza  $\geq$  99,99% y una superficie específica  $>$  10 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de grano  $<$  0,3  $\mu$ m, por que a los polvos de partida se añaden y mezclan homogéneamente componentes orgánicos adecuados, de manera que se forma un granulado apto para la inyección, por que a continuación se conforma mediante moldeo por inyección a alta presión, calentando a temperaturas de hasta 180°C y con una presión eficaz específica de hasta 700 bares, un cuerpo verde que se presinteriza a temperaturas de 1.100°C a 1.300°C y a continuación se compacta isostáticamente en caliente, bajo atmósfera de gas protector, a presiones  $>$  1.000 bares y temperaturas  $>$  1.200°C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza argón como gas protector.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se añaden compuestos de elementos del grupo de los alcalinos o alcalinotérreos con contenidos  $<$  500 ppm para lograr estructuras finamente cristalinas.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que se añade Mg.



Temperatura de sinterización (°C)

Figura 1