

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 6/06

C04B 28/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01807972.5

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189149C

[22] 申请日 2001.4.9 [21] 申请号 01807972.5

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 11 [33] SE [31] 0001321 - 9

[86] 国际申请 PCT/SE2001/000780 2001. 4. 9

[87] 国际公布 WO2001/076534 英 2001. 10. 18

[85] 进入国家阶段日期 2002. 10. 11

[71] 专利权人 多克萨股份公司

地址 瑞典乌普萨拉

[72] 发明人 L·赫曼森 L·克拉夫特

B·克加尔斯塔德 D·赫曼森

审查员 田丽丽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

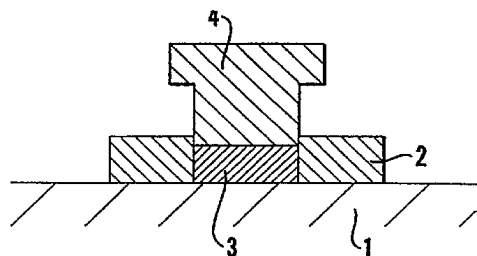
代理人 邓毅

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产化学结合陶瓷产品的方法

[57] 摘要

一种通过在一种或多种粉状粘合剂和与这些粘合剂反应的液体之间的反应生产化学结合陶瓷材料的方法，将含一定数量粉末的该粘合相悬浮在该液体中使得将所有的粉末颗粒与液体充分接触，因此将这样获得的淤浆排液使得在允许材料通过该粘合相和剩余液体之间的反应而硬化之前，将大多数剩余反应液体除去，和在最终排液期间致密化。在它在液体中悬浮之前或与它在液体中悬浮联合，将适于向材料提供尺寸稳定长期性能的一种或多种膨胀补偿添加剂混入该粉末。本发明也涉及该方法的产品。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种通过在一种或多种粉状粘合剂的粘合相和与这些粘合剂反应的液体之间的反应生产化学结合陶瓷材料的方法，将含一定数量粉末的该粘合相悬浮在该液体中使得将所有的粉末颗粒与液体充分接触，因此将这样获得的淤浆排液使得在允许陶瓷材料通过该粘合相和剩余液体之间的反应而硬化之前，将大多数剩余反应液体除去，和在最终排液期间致密化，其特征在在于适于向陶瓷材料提供尺寸稳定长期性能的一种或多种膨胀补偿添加剂于液体中悬浮之前或与其在液体中悬浮联合，将该膨胀补偿添加剂混入所述粉末中，且其中该膨胀补偿添加剂由如下组中的一种或多种添加剂组成，该组由多孔粒子或多孔聚集体、E 模量低于粘合相 E 模量的软粒子、和次级相组成，该次级相与粘合相反应。

2.根据权利要求 1 的方法，其特征在在于陶瓷材料没有提供硬度的填料粒子。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在在于使陶瓷材料包含至多 50 体积%压载物材料，在该压载物材料于液体中悬浮之前或与其在液体中悬浮联合，将该压载物材料混入所述粘合相中。

4.根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在在于该粘合相至少基本由铝酸钙水泥组成。

5.根据权利要求 1 的方法，其特征在在于该添加剂至少基本由次级相组成，该次级相由 OPC 水泥和/或细结晶二氧化硅和/或另一种含硅相组成，总数量为原致密件中的 1-20 体积%。

6.根据权利要求 5 的方法，其特征在在于该次级相的总数量为原致密件中的 1-10 体积%。

7. 根据权利要求 5 的方法，其特征在在于该次级相由数量为 1-5 体积%的 OPC 水泥和/或数量为 1-5 体积%的细结晶二氧化硅组成。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在在于该添加剂至少基本由多孔粒子或多孔聚集体组成，它至少基本由 Al、Zr、Ti、Si、Sn 或 Zn 的氧化物组成，这些物质的直径为 2-30 μm ，开孔率为 20-60%，和粒子/聚集体

中的孔开口小于 $5\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 8 的方法，其特征在于该多孔粒子或多孔聚集体的直径为 $5-15\mu\text{m}$ ，开孔率为 30-50%，和粒子/聚集体中的孔开口为 $0.1-5\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于该粒子/聚集体中的孔开口为 $1-3\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该添加剂至少基本由多孔粒子组成，该多孔粒子至少基本由具有高闭孔率的微球组成。

12. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于该微球是玻璃且孔隙率大于 50% 并使得该微球在混合操作的最后阶段加入到水泥混合物中时不被碾碎，和存在量小于原致密件的 2 体积%。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于该微球的孔隙率大于 80% 并使得该微球在混合操作的最后阶段加入到水泥混合物中时不被碾碎，存在量为原致密件的 0.1-2 体积%。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于该微球的存在量为原致密件的 0.5-1.5 体积%。

15. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于该粘合剂的颗粒尺寸为 $2-8\mu\text{m}$ 。

16. 根据权利要求 15 的方法，其特征在于该粘合剂的颗粒尺寸为 $3-4\mu\text{m}$ 。

17. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于使粉末混合物和/或液体包含用于该粘合剂和液体之间促进反应的促进剂，该促进剂为碱金属盐，其数量为在液体中 $0.2-2\text{g/l}$ 和/或按体积 0.1-0.5 每密耳。

18. 根据权利要求 17 的方法，其特征在于该促进剂的数量为在粉末混合物中按体积 0.2-0.3 每密耳，根据固体含量计算。

19. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于使粉末混合物或液体包含液体降低剂，该液体降低剂为磺化油、柠檬酸盐、含羟基羧基的试剂和/或 EDTA，其数量超过 0.1%。

20. 根据权利要求 19 的方法，其特征在于该液体降低剂的数量为 0.1-0.5%。

21. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于在硬、多孔表面(1)上进行初步排液，将淤浆放置在该多孔材料上的定界空间(2,3)中，使得将基本剩余的液体吸收入多孔材料(1)。

22. 根据权利要求 21 的方法，其特征在于该硬、多孔表面(1)由如下物质形成：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料。

23. 根据权利要求 22 的方法，其特征在于该硬、多孔表面(1)由多孔陶瓷材料形成。

24. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于在压力下进行初步排液。

25. 根据权利要求 24 的方法，其特征在于该压力最大为 10MPa。

26. 根据权利要求 21 的方法，其特征在于初步排液由在淤浆的固有压力下的自排液组成。

27. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于该致密化采用机械方式进行。

28. 根据权利要求 27 的方法，其特征在于该致密化在压挤工具(7)中进行，该工具包括至少一个抗潮湿粉末混合物作用的表面(4,6)，该表面由硬、多孔材料形成，向其中吸收剩余的液体。

29. 根据权利要求 28 的方法，其特征在于该硬、多孔材料由如下物质组成：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料。

30. 根据权利要求 29 的方法，其特征在于该硬、多孔材料为多孔木材料。

31. 根据权利要求 27 的方法，其特征在于该致密化在 20-150MPa 的压力下进行。

32. 根据权利要求 31 的方法，其特征在于该致密化在 30-150MPa 的压力下进行。

33. 根据权利要求 32 的方法，其特征在于该致密化在 50-150MPa 的压力下进行。

34. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于该致密化，作为

最终致密化步骤，包括被施加到空穴中的一定数量的潮湿粉末混合物，最终致密化和任何剩余液体的除去通过致密化设备原位进行，该设备的组件抗由多孔材料组成的潮湿粉末混合物作用，在将潮湿粉末混合物在空穴中进一步致密化的同时，向其中吸收任何剩余的液体。

35. 根据权利要求 34 的方法，其特征在于该最终致密化步骤在 30-150MPa 的压力下进行。

36. 根据权利要求 35 的方法，其特征在于该最终致密化步骤在 40-150MPa 的压力下进行。

37. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于在一个和相同步骤中，在 20-150MPa 的压力下，在硬、多孔材料的垫盘(6)下进行该排液和致密化，在排液/致密化期间向其中吸收剩余的液体。

38. 根据权利要求 37 的方法，其特征在于所述压力为 30-150MPa。

39. 根据权利要求 38 的方法，其特征在于所述压力为 50-150MPa。

40. 根据权利要求 37 的方法，其特征在于该硬、多孔材料由如下物质组成：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料。

41. 根据权利要求 40 的方法，其特征在于该硬、多孔材料为多孔木材料。

42. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于将致密化进行到 40-60 体积%固体相的密实度。

43. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于在该致密化完成的 1 小时之内，进行形成的化学结合陶瓷材料的自由表面的随后抛光。

44. 根据权利要求 43 的方法，其特征在于在该致密化完成的 3-10 分钟之内，进行形成的化学结合陶瓷材料的自由表面的随后抛光。

45. 根据权利要求 44 的方法，其特征在于在该致密化完成的 3-7 分钟之内，进行形成的化学结合陶瓷材料的自由表面的随后抛光。

生产化学结合陶瓷产品的方法

技术领域

本发明涉及一种通过在一种或多种粉状粘合剂和与这些粘合剂反应的液体之间的反应生产化学结合陶瓷材料的方法，将包括一定数量粉末的该粘合相悬浮在该液体中使得所有的粉末颗粒与液体充分接触，在该悬浮之后将这样获得的悬浮液排液，使得允许材料通过该粘合相和剩余液体之间的反应而硬化之前，将大多数剩余反应液体除去和作为可能的另外子步骤被最终排液。本发明也涉及在进行该方法时获得的化学结合陶瓷材料，和该材料优选用作牙齿填充材料或作为生产电路复制品的载体材料(基材)和铸塑材料，例如，和作为在微机械和生物传感器领域中的基材材料/铸塑材料和作为光纤的夹具。在特殊的应用中，该材料用作无机油灰。

发明背景

本发明涉及水泥体系类型的粘合剂体系，特别是体系 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-(SiO}_2\text{)-H}_2\text{O}$ 。此体系用于建筑工业用于例外硬和坚韧的环境，即具有高机械应力的酸环境(R J Mangabhai, 铝酸钙水泥, 会议卷, E&F N Spon, 伦敦, 1990)。通过向体系应用破裂机械侵蚀方法和先进粉末技术，可以相当地改进基础体系特征的一般良好轮廓。根据本发明进行的研究和先前工作(SE 463 493 和 502 987)已经产生了如下指示的结果：强和耐酸性材料如牙齿填充材料体系和其它应用的极大潜力。目前没有牙齿填充材料满足如关于可由患者和牙齿服务人员设定的生物相容性、美学和功能的所有要求。各种牙齿填充材料的状况可总结如下：汞齐一般具有良好的耐用性，但具有关于涉及的生物相容性和美学的缺点。塑料复合材料具有良好的加工性能，但具有关于侵蚀和腐蚀和用于人员处理的缺点(变应性问题已经产生)。塑料复合材料在硬化时收缩，它引起在长

期运行中裂缝形成和腐蚀开始的危险。玻璃离子交联聚合物具有与牙质和釉质的良好结合，但具有关于腐蚀和强度的缺点。硅酸盐水泥具有良好的压缩强度和美学，但缺点在于腐蚀和强度问题。各种类型的嵌体具有良好的机械性能，但其是劳动密集性的和要求胶合。

以下是一般应当设定用于新的、实际牙齿填充材料的如下要求的描述：具有在空穴中容易应用性的良好处理性能，允许良好可模拟性的模塑，对于填充工作足够快和可直接在对于牙医的访问之后进行的硬化/固化。此外，要求高强度和超过现有填充材料的耐腐蚀性，良好的生物相容性，良好的美学和对于工作人员的安全处理而在材料中没有变应性诱导的或毒性添加剂。此外，希望关于尺寸稳定性的良好的长期特性。如果材料随时间膨胀，这特别是问题，它可引起作为结果的灾难性牙齿破裂。

在 SE463 493 中，已经描述如何可引起，如用于牙齿目的的化学结合的陶瓷材料以具有增强的强度特性，其中在高外部压力和低温下致密化由一种或多种水力粘合剂和可能的压载物材料组成的粉末体，使得获得紧密连接的原致密件 (raw compact) 而没有在致密化时的烧结反应。在此原致密件中，填充密度增加到初始填充密度的至少 1.3 倍，它定义为填充密度，它通过摇动、振动和/或疏松粉末在容器中的轻填充达到。通过在材料的施加之前或原位在空穴，如牙齿空穴中，将原致密件采用水合液体饱和，材料的使用者制备相同的物质。

根据 SE463 493 生产的材料事实上已经改进以满足可根据以上对于牙齿填充材料设定的大多数要求。然而，已经发现可发生随尺寸改变的问题，特别是长期膨胀，它根据以上可具有与牙齿填充物有关的灾难性后果。也可以是对于生产陶瓷材料而不需使用原致密件的某些应用的要求。

按照 SE463 493，已经显示根据瑞典专利 502 987，对于水泥体系，如果使用特殊设计的塞子进行水泥体系的完全浸泡和随后致密化，可进行完全水合(它可减少尺寸改变的危險)。然而，该方法并未防止尺寸改变，该尺寸改变在之后发生和其涉及水合物的相转变或与周围气氛(例

如，具有更高二氧化碳含量的呼出空气)的反应，或其它反应。在其中于材料生产中使用高密实度的情况下，这些反应和相关的尺寸改变是更为显然的。然而，通常是要寻求更高层次的装填，由于这一般得到更大的强度。为了生产材料的可接受强度，与此相关的问题是达到足够的密实度，而不管不使用原致密件的事实。同时，如果要在空穴中施加潮湿粉末材料，由于此损害模塑性，密实度不能太高。也可进一步开发制造方法，特别是变得更简单和自动的，和变得更可重复的，如果陶瓷材料用于不是牙齿的目的，它是特别所需的。

在 Yan 等人，包含预水合高氧化铝水泥基膨胀添加剂的收缩补偿膨胀水泥的特性，水泥和混凝土研究，24 卷，267-276 页(1990)中，描述了使用铝酸钙倾向于膨胀的用途。此文章和关于膨胀水泥的相关著作描述了除别的以外使用铝酸钙制备膨胀或收缩较少的标准水泥的可能性，但并没有触及高度致密化水泥体系长周期膨胀的问题和在非常低水平下铝酸钙膨胀的控制，它是在根据本发明的应用中使用这些粘合剂体系的先决条件。

并没有涉及本发明原理领域的其它直接著作和专利例如是 SE-B-381 808、EP-A-0 024 056 和 EP-A-0 115 058、DE5 624 489 和 US-A-4 689 080。

发明的公开

本发明的一个目的是提出生产在前言中所述类型的化学结合陶瓷材料的方法，该方法可用于得到具有尺寸稳定长期性能的化学结合陶瓷材料。潮湿粉末材料也必须满足以上在加工性能方面设定的要求，和易于进行与在空穴，如牙齿空穴中的应用相关的处理。用于牙齿或其它应用的形成的陶瓷材料，也应当具有高强度，和满足根据以上内容对这样材料作出的要求。合适地，根据本发明的方法应当也相对容易进行，以及具有良好的重复性和适于自动化到对于某些应用的高水平。

根据本发明通过根据权利要求 1 的方法达到。

在作为载体材料的应用的情况下的优点一般是获得简单、成本有效的生产方法的可能性、在硬化时达到的尺寸稳定性。从环境和生物学观

点来看，用于产物的基础材料也是非常有利的。这表示本发明，它已经主要开发用于牙齿目的，具有作为用于以下的基材/铸塑材料的主要应用领域：电子、微机械、光学和在生物传感器技术中。环境方面也特别提供了材料用于另一应用（精确地作为无机填料）的较大应用范围。

包括添加剂的粉末混合物的组合物

除良好的机械性能以外，化学属性对于牙齿应用是重要的。在本发明的显著方面，铝酸钙，即 CaO (氧化钙) 和 Al_2O_3 (氧化铝) 的二氧化物 (double oxides) - 在此和以下称为 CA 体系，它与水反应，形成铝酸钙水合物 - 用作主粘合相。此水合反应构成真实凝固和硬化工艺。通常地，将一些类型的聚集体 (填料粒子) 加入到铝酸钙水泥中，主要为了经济的原因。根据本发明，CA 水泥体系的选择，与和铝酸盐水泥相互作用的另一种水泥体系或相结合，或与多孔聚集体或软材料的加入结合，产生线性地小于大约 0.30%，通常小于 0.10% 的尺寸改变。在特殊的情况下，尺寸改变也可接近于零膨胀。

根据本发明的第一实施方案，CA 体系可仅用作主粘合相或采用数量为小于 30% (体积) 的另一种水泥粘合相的加入。有利地使用通常 Portland 水泥 (OPC 水泥) 或细粒状二氧化硅的混合物。由于铝酸钙水泥具有在更硬包装上膨胀更强烈的倾向，CA 水泥和具有收缩倾向的该类型另一相的结合，可产生降低的尺寸改变。由于 CA 相有益于高强度和耐酸性，CA 水泥应当存在于牙齿应用中作为粘合相中的主相。

已经证明这样的情况，关于在瑞典专利 502 987 中提出的尺寸改变的原因的理论，即不完全水合，并未显示以给出在关于尺寸稳定性的问题以后的原因的完全解释。本发明的背景而是这样的主意，即尺寸改变与水合物的相转变相关联。该陈述（其并不被看成是对本发明的限制）意味着当加入水时开始溶解的铝酸钙，形成然后结晶和形成水合物相的凝胶。由于连续水合反应和水合物转变，各种纯铝酸 Ca 水合物如 10-相、8-相、其它较少确定的水合物相或转变相、和最后 6-相 (katoite) 可以存在，和在包含硅的添加剂，Ca-Si 铝酸盐水合物的情况下。10-相、8-相和 6-相分别表示每单位结构式含有 10、8 或 6 个结晶水的铝酸钙相。水

合物的相转变可导致尺寸改变，特别是膨胀，它已经由水泥材料的长期评价显示。已经令人惊奇地证明，在与本发明相关的情况下，采用加入包含硅的次级相，优选通常所谓的 Portland 水泥(含有作为主要相的 Ca-硅酸盐的 OPC 水泥)和/或细结晶二氧化硅(它构成本发明的所述第一、优选实施方案)，可以在主要部分中避免不希望的相转变或改变的相转变顺序，和可以最小化此尺寸改变的直接后果，特别是长期膨胀。并没有完全解释复杂水合反应如何详细进行。采用加入包含 Si 的材料，改进水合反应，导致尺寸稳定的材料。

令人惊奇地，已经发现在加入次级相时的刚刚提及的积极效果具有采用相对低加入量的最优值。当该次级相由如下物质组成时：OPC 水泥和/或细结晶二氧化硅和/或另一种含 Si 相，总含量优选为材料中 1-20% (体积) 和甚至更优选 1-10% (体积)，最小膨胀已经在此关系中建立。最优选，该次级相由数量为 1-5% (体积) 的 OPC 水泥和/或数量为 1-5% (体积) 的细结晶二氧化硅组成。也在此上下文中参考在此说明书中的实施例。

也已经令人惊奇地证明，提供硬度的常规填料粒子，如形式为硬 Al_2O_3 粒子，可以在材料中完全避免，或它们的使用可以最小化，这是由于水合物转变是随时间的尺寸改变，特别是长期改变的主要原因。此外，硬度主要与粘合相而不是与惰性添加剂相关，即使这些物质自身具有高硬度。根据本发明的膨胀补偿添加剂在此对水泥相起作用，而没有可以存在的任何提供硬度的填料粒子的影响。能够避免或最小化提供硬度的填料粒子的使用也是由于这样的事实，任何保留的未反应水泥-从膨胀观点来看它先前被认为是严重的-仅对膨胀具有轻微的影响。已经发现与本发明相关，未反应的水泥能积极地代替起作用，作为原位填料材料，它有益于材料的所需硬度。

然而，根据本发明的一个实施方案，粉末混合物，和因此的最终陶瓷材料，可包含压载物材料，它并不参与在粘合相和水合液体之间的化学反应，但它在最终陶瓷产品中存在为固体相。根据本发明的一个方面，粉末混合物因此可包含至多 50% (体积) 的压载物材料。此压载物材料例

如可以是在 SE463 493 和 SE502 987 中描述的类型，即金属、碳、玻璃或有机材料的纤维等，或如 SiC、Si₃N₄ 和/或 Al₂O₃ 的连续晶体，所谓晶须。

根据本发明的另一个实施方案，由于给定几何/形状、孔隙率和/或软度的聚集体(填料粒子)的加入，可以将感兴趣的粘合剂体系的尺寸稳定性精确地监视和证明到所需的水平，通常达到低水平或达到一点也没有尺寸改变。以下更详细地描述水泥体系 CaO-Al₂O₃-(SiO₂)-H₂O (它可有利地用作牙齿填充材料的基础材料) 的状态，但本发明一般涉及陶瓷粘合剂体系，其中尺寸稳定性是关键。

通过在根据本发明的粘合剂体系中选择具有特定几何形状和孔隙率的聚集体(填料粒子)，可以积极地影响在粘合相和聚集体之间的粘合条件，如尺寸稳定性。因此多孔聚集体和其它膨胀或收缩补偿添加剂有益于通过作为“膨胀容器”，能够证明尺寸改变到所需水平的可能性。

因此根据本发明的多孔聚集体的功能，与高给定含量的填料粒子的保留一起，以增加与水泥相的接触表面和在更小的增长区域分布此物质。衍生自水泥相的膨胀主要由多孔填料粒子吸收，其中给予水泥时机以在此物质内部膨胀。多孔聚集体有利地由如下物质组成：惰性陶瓷材料如氧化铝、氧化锆、氧化钛或氧化锌或另一种氧化物或氧化物的结合物。孔隙率可存在为开孔率或闭孔率或以结合方式。在正常情况下，多孔粒子或聚集体的开孔率为 20-60%，优选 30-50%。选择聚集体尺寸，它最优适于材料的破裂强度，但通常它的直径小于 20μm，优选 5-15μm。与具有相应尺寸的固体粒子相比，在正感兴趣的材料中，小多孔聚集体或粒子有益于更细的表面(更低的 R_a 值)。在聚集体中的孔开口适于粘合剂的渗透能力。孔开口有利地小于 5μm，优选 0.1-5μm 和甚至更优选 1-3μm。

优选通过细粒状粉末的烧结，但不在太高而不能保持聚集体或粒子为多孔的温度下，生产上述氧化物的多孔聚集体或粒子。例如，将氧化铝最好在 1500-1600℃ 附近烧结。控制烧结工艺达到孔的所需直径、孔隙率和尺寸。或者，可以通过将细粒状氧化物粉末与试剂，如淀粉(使其蒸发以形成孔)混合，生产多孔聚集体或粒子。将材料通过被喷雾和冷冻而冷冻造粒。

在特别的情况下，为能够吸收由粘合相中尺寸改变引起的内应力，可以使用具有非常高闭孔率的聚集体，它在高内应力的情况下破裂和提供内部膨胀空间。将这些高度多孔粒子的含量限制到粘合剂相的最大 5%（体积）。在此情况下可以使用玻璃的高度多孔微球。在混合操作的最后阶段，将高度多孔的材料加入到水泥混合物中以避免被碾碎。在另一种特别情况下，将非常软的粒子选择为外部添加剂，该粒子可通过具有的低于粘合相 E-模量的 E-模量而吸收应力。在此可以使用各种软聚合物，如塑料球，或水合物。当使用非常小的塑料球时，这些物质也可以在中间含有孔用于进一步的变形性。

根据本发明的方面，也已经发现可以通过引起构成组分具有高度精细的粒度，增加材料的尺寸稳定性。这也适用于强度方面。在该情况下的理论是粒子太大而不具有收缩在结构中的倾向，在不同方向上具有不同的相应属性。根据本发明的此方面，因此使用粘合剂原材料的细粒状、精细分裂的混合物，它得到精细的均匀微结构。用于组分相的小增长区域降低了在相之间的内部机械应力，和提供了补偿内膨胀的更好可能性，内膨胀可在相改变，如与围绕物的连续反应或相转变的情况下发生。可以允许的尺寸依赖于所需的强度水平，但颗粒尺寸应当典型地在 0.5-10 μm 分布。通过研磨引起铝酸钙在主要部分具有如下颗粒尺寸：约 2-8 μm ，优选 3-4 μm 或约 3 μm 。通过研磨，引起 OPC 水泥，如果使用此物质，在主要部分具有如下颗粒尺寸：约 4-8 μm ，优选 5-7 μm 或约 6 μm 。细粒状二氧化硅，如果使用这样的物质，会具有甚至更小的颗粒尺寸，优选在如下数量级：小于 100nm，和甚至更优选约 10-50nm，如约 15nm，该类型的二氧化硅可例如作为商业产品购买，其在硅生产中的静电过滤器中分离。

根据本发明的一方面，可以使粉末混合物包含用于该粘合剂和液体之间促进反应的促进剂，优选碱金属盐，优选锂盐，如氯化锂、或碳酸锂、或氢氧化锂，数量为按体积 0.1-0.5 每密耳，优选按体积 0.2-0.3 每密耳，根据固体含量计算。也可以使粉末混合物包含液体降低剂 (liquid-reducing agent)，优选磺化油和/或柠檬酸盐、含羟基羧基的

物质。使用液体降低剂的优点在于要求更小数量的水合液体，它在此上下文中表示需要将更小数量的液体排液。

悬浮

合适地在非极性和/或疏水性液体，如石油醚、丙酮或异丙醇存在下，将根据以上的固体组分部分充分混合，因此此非极性液体从混合物中蒸发。然后在与粉末混合物数量匹配的，一定数量的水合液体中，正常为水，悬浮适于目的，包含添加剂的一定数量粉末混合物。在此该液体可包含用于更高硬化速率和增加的最终强度的促进剂，和可能是液体降低剂。特别地，如果粉末混合物并不包含此类型的添加剂，它们反而可用于液体中。促进剂优选由如下物质组成：碱金属盐，优选锂盐，如氯化锂或碳酸锂，数量为 0.2-2g/l 和液体降低剂优选由如下物质组成：磺化油和/或柠檬酸盐、EDTA、含羟基羧基化合物，数量超过 0.1%，根据液体计算。在悬浮液中，将所有的粉末颗粒与液体充分接触。当使用液体降低剂(英文：超级增塑剂)可以将液体含量降低到至多约 50%，同时保持相同的低粘度。

初步排液

当已经将粉末混合物在液体中悬浮时，将淤浆转移到用于初步排液的多孔、吸收剂床中。以此相关将淤浆合适地转移到有限区域中，如例如由环形-圆筒形壁确定，没有底，位于硬、多孔表面上。优选通过如下物质的板一侧形成此表面：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料，最优选多孔陶瓷材料。为增加初始预排液的效果，可以将淤浆轻微地抗多孔表面压挤，作为预排液中的第二步，使得主要的剩余液体被吸收入多孔材料中。因此优选在压力下，合适地小于 10MPa 的压力下，进行初始预排液。在与多孔板相对的淤浆侧上，另一个多孔表面用作压挤表面，该多孔表面优选由如下物质的压挤设备的一侧形成：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料，最优选多孔木材料，它优选由山毛榉木或另一种硬木材料组成。

在初始预排液之后，根据已经仅使用步骤 1 或步骤 1 和 2 两者，潮湿粉末混合物正常具有 35-50% (体积) 固体相的密实度。

如果要将生产的陶瓷材料用作无机油灰，如在汽车工业中作为在重新喷漆等上的填充化合物，有利地仅使用刚刚所述的初始预排液步骤的步骤 1，因此将淤浆在多孔板上排液，优选不施加压力。在使用液体降低剂的情况下这是特别有利的，由于水的降低数量获得更高的密实度。

如果要将生产的陶瓷材料用于其它目的，而不在空穴中压紧在一起，优选仅使用初始排液的步骤 1 或让初始排液在与随后致密化相同的步骤中进行。与此相关将整个制造工艺合适地自动化，包括悬浮、排液和致密化。

致密化

当将淤浆进行根据以上的任何初始排液时，将它致密化到如下最终密实度：47-60%（体积）固体相，优选>51%（体积）固体相和甚至更优选>55%（体积）固体相。注意到这些密实度在某些情况下可表示为组分相的重均数值。致密化可在一个、两个或多个步骤中进行。致密化可以在手动压力机或自动压力机中进行。

将用于淤浆的区域，即包含淤浆的环形圆筒形壁，放入包括至少一个，优选至少两个抗潮湿粉末混合物作用的表面的机械压挤工具中。通过硬多孔材料形成此表面或这些表面，向其中吸入剩余的液体，该硬、多孔材料优选由如下物质组成：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料，最优选多孔木材料。在此上下文中，可以由用于初步排液的相同压挤工具形成一个表面。优选通过硬木、优选山毛榉木的板一侧形成相对表面。

合适地在如下压力下进行致密化：至少 20MPa，优选至少 30MPa，甚至更优选至少 50MPa，和至多 150MPa。

当在一个和相同步骤中进行初步排液和致密化时，直接将悬浮的粉末混合物转移到有限空间中，将它放置在机械压挤工具中的硬、多孔表面上和排液，和通过机械压挤在刚刚所述压力下致密化。与此相关在一个和相同步骤中，可以直接达到陶瓷产品的最终密实度和最终形式。产品的最终形式在此可由，如薄板组成，在其上可以在随后的步骤中布置电路，以生产电路板，生物传感器等。采用此实施方案，优选粉末材料

和/或液体包含液体降低剂，其意味着山毛榉木板足够用于排液。然而，不应当排除的是陶瓷板，或另一种硬、多孔材料的板，可用于机械压挤工具。在此自然地先决条件是板能够控制使用的压力水平。

在压力机中的致密化工具可由预成型体/表面组成，压挤直接得到所需的表面外形，它可有利地用于较后的复制品。当可将含有获得的表面外形的单个压挤板放置在彼此上时，该方法也适于复杂结构的构造。在此将板在较早步骤中在硬化工艺中结合。在结构上的轻微压力意味着将复杂体系与连续和最终硬化化学结合，它可按时间通过促进剂的选择和促进剂的数量控制。

在空穴中的可能应用

或者可采用潮湿粉末材料的预致密化饼状物，完成在压挤工具中的致密化，将该饼状物破碎成片，然后将片在最终致密化步骤中进一步压紧在一起。这是如下情况：如，如果陶瓷材料要形成牙齿填充材料或用在不同类型的空穴中被压紧在一起。在此种类的最终致密化步骤中，将一定数量的潮湿粉末混合物施加到空穴中，原位通过致密化工具进行任何剩余液体的最终致密化和除去。抗潮湿粉末混合物作用的致密化工具部分合适地由硬、多孔材料组成，在将潮湿粉末混合物在空穴中进一步致密化的同时，向其中吸入任何剩余液体。硬、多孔材料可由如下物质组成：多孔陶瓷材料、多孔金属材料、多孔聚合物材料或多孔木材料，最优选多孔木材料，如硬木材料。然而，可能通过使用传统类型的塞子，如钢塞子的引入，和通过采用多孔致密化设备的包括，进行最终致密化。可由手，合适地在至少 30MPa，优选至少 40MPa 的压力下进行最终致密化步骤。可以早在最终致密化之后 10-60 分钟，功能地发展强度。

当使用陶瓷材料作为无机油灰时，优选不使用在压挤工具中的排液/致密化。反而，最终致密化和排液合适地直接在空穴，如要被平坦的于汽车仪表盘中的凹痕中进行，在预排液之后将获得的块体施加到凹痕上。与此相关，压挤设备合适地由多孔工具(刮铲类型，形状为“尺子”等)组成。也许可允许最终密实度低于其它应用，其中使用压挤工具，如 40-50% (体积) 固体相。与已知类型油灰相比，预见到主要的环境优点。

该材料也可用作建筑油灰。

用于不同应用方法的概述

总之，对于牙齿目的，在两个步骤中使用初始预排液，即在多孔板上和在轻微压力下的自排液。将初步脱水的淤浆致密化和然后在含有吸收剂板的机械压挤工具中进一步排液，因此将获得的饼状物破碎成片和在牙齿空穴中最终致密化。在此可使用含有吸收剂压挤表面的致密化设备，进行非常最后的致密化。

为于其中材料要用作油灰的目的，初始预排液优选仅以在多孔板上的自排液形式使用。也与此相关合适地使用液体降低剂。在预排液之后，淤浆呈现块体的形式，它可以在空穴，如在汽车仪表盘中的凹痕中最终致密化和排液，优选通过压挤设备进行，该压挤设备合适地由多孔、吸收剂工具(刮铲类型，形状为“尺子”等)组成。

对于其中不要将材料放入空穴中的目的，初始预排液优选仅以在多孔板上的自排液形式使用，或在与最终致密化和排液的相同步骤中使用。合适地使用液体降低剂。在机械压挤工具中在多孔板上进行最终致密化和排液。

后处理

在致密化之后，将产品保持在潮湿环境中，优选在>90%相对湿度下或在升高温度下，至多 90℃，优选 30-70℃的水中。当完成致密化时，可以在最终致密化的 1 小时之内，对于牙齿应用优选在 10 分钟之内，甚至更优选在 3-7 分钟之内，进行形成的化学结合陶瓷材料的自由表面的随后抛光，如使其平滑。对于牙齿材料，使用常规牙齿研磨装置进行研磨。对于用于电路的载体材料，以适于此目的的方式进行研磨，使得达到良好的平整度和表面细度。在抛光之后，允许材料完成硬化，优选在潮湿气氛中或在升高温度下的水中。

附图简述

以下参考附图进一步描述根据本发明的一些方面，其中：

图 1a-c 显示用于陶瓷材料制造，在从侧面的横截面中看到的，步骤

和与此相关的使用的布置。

附图详述

图 1a 显示陶瓷材料的硬、多孔板 1，在其上已经放置如，塑料或有机玻璃的含有环形圆筒形壁的环 2。将悬浮的粉末材料向下倾入由环 2 的壁和板 1 的上表面确定的有限空间 3 中。在板 1 中的多孔材料立即开始吸收来自淤浆的剩余液体。山毛榉木的压挤设备 4，它由根据空间 3 定尺寸的第一部分形成，使得它可向下导引到该空间中，可用于某些应用。如果陶瓷材料要用于牙齿目的，环 2 的内径可典型地为 5-10mm，和如果陶瓷材料要用作电路的载体材料，为 2-7cm。压挤工具 4 可能，但不是必须地，在它的第二部分具有更大的表面，如为帽的形式。如，通过采用拇指或手压挤，将轻微的压力，优选 10MPa 最大值，施加到压挤设备的上表面(帽)上，增加初步排液的效果。

在初步排液之后，淤浆已经呈现饼状物的形式。然后可将环 2，潮湿粉末饼状物 5 和压挤设备 4 从板 1 提起和移动到另一硬、多孔板 6，它位于压挤工具 7 中，见图 1b。此第二板 6 优选由山毛榉木板组成。压挤工具 7 仅象征性地显示和包括底部分 8 (它提供对于板 6 的支撑)、上部分 9 (将它抗压挤设备 4 压挤)、和可能的柄 10，至少条件是希望手动操作压挤工具。如果希望自动操作压挤工具，压挤合适地反而由液压方式进行。粉末饼状物 5 的致密化在压挤工具 7 中进行，伴随剩余液体的同时排液，将该液体吸收入板 6 和吸收入压挤设备 4 中。根据致密化手动或自动进行，使用的压力至少为 20MPa，优选至少 30MPa，甚至更优选至少 50MPa，和至多 150MPa。

当已经在压挤工具 7 中完成致密化时，将环 2、粉末饼状物 5 和压挤设备 4 从板 6 提出。然后将整个装置转为上侧向下，使得通过抗基础物或抗压挤设备 4 的帽压挤环，粉末饼状物 5 可从环 2 脱离，图 1c。在自动排液和致密化中，适合使用如图 1a 中的同样功能的部件。然而，使用传统排出器进行饼状物(板)的分离。

根据先前的描述，现在将粉末饼状物 5 准备被破碎成片和在空穴中

压紧在一起，或它也是完全完成和致密化好的。根据先前的描述，将粉末饼状物，或装填入空穴中的粉末饼状物研磨或抛光，其后它仅需要展开和硬化，合适地在潮湿环境中。

实施例

进行一系列试验以研究各种膨胀补偿添加剂对膨胀，特别是长期膨胀的影响。

原材料的描述：

形成如 Ca-铝酸盐水泥部分的相 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 的铝酸钙 (Alcoa 或 LaFarge)，标准水泥 (Cemena)，细粒状二氧化硅 (Aldrich) 和玻璃球 (Sil-池, Stauss GmbH)。 Al_2O_3 (Sumitomo, AKP30)，来自 Toyo Soda 的 ZrO_2 (3mol% Y_2O_3)。

多孔粒子，从细粒状 Al 氧化物 (Sumitomo, AKP30) 室内 (in-house) 生产的 (聚集体直径大约 15 微米)

在 a)-h) 描述下的实施例

a) 采用完全水合的铝酸盐没有添加剂的铝酸钙长期膨胀，但采用提供硬度的填料粒子 (参考样)

b) 原水泥材料细粒度的影响

c) 次级相，OPC 水泥的影响

d) 次级相，细粒状 Si 氧化物的影响

e) 多孔聚集体对 b) 的影响

f) 多孔聚集体对 c) 的影响

g) OPC 和细粒状 Si 氧化物的结合物的影响

h) 各种添加剂结合物的影响

i) 含硅次级相对纯水泥体系而没有提供硬度的填料粒子的影响

j) 提供硬度的填料粒子对 i) 的影响

将铝酸钙，分子比大约为 1:1 的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 与下述填料粒子和次级添加剂 (所有规定的数量与铝酸钙的数量相关) 混合。当提及“氧化铝”时，没有规定粒子的类型，表示常规的提供硬度的填料粒子。

a) 加入 40% (体积) 氧化铝, 研磨时间 24h。将水泥预先研磨 20h。

b) 加入 40% (体积) 氧化铝, 研磨时间 24h。将水泥预先研磨 80h。

c) 加入 40% (体积) 氧化铝, 研磨时间 24h。将水泥根据以上 b) 预先研磨。将 15% (体积) OPC (通常 Portland 水泥/标准水泥) 加入到铝酸钙中。

d) 加入 40% (体积) 氧化铝, 研磨时间 24h。将形式为 10% (体积) 细粒状二氧化硅的次级相加入到根据以上 b) 的研磨铝酸钙中。

e) 加入 20% (体积) 氧化铝, 研磨时间 24h。将水泥根据以上 b) 研磨。仅在 20h 的研磨时间之后加入 20% (体积) 的多孔氧化铝聚集体 (室内生产)。

f) 加入 20% (体积) 氧化铝 + 20% (体积) 作为多孔粒子的氧化铝 (聚集体), 研磨时间 24h, 但仅在 20h 之后加入聚集体。将水泥根据以上 b) 研磨, 但加入形式为 15% (体积) OPC 的次级相。

g) 加入 40% (体积) 氧化铝, 研磨时间 24h。将水泥根据以上 b) 研磨。将 5% (体积) OPC 和 5% (体积) 细粒状二氧化硅加入到铝酸钙中。

h) 加入 20% (体积) 氧化铝 + 20% (体积) 作为多孔粒子的氧化铝, 研磨时间 24h, 但仅在 20h 之后加入聚集体。在此情况下向铝酸钙中加入形式为 5% (体积) OPC 的次级相和 5% (体积) 细粒状二氧化硅和 0.5% (体积) 玻璃球。

i) 加入形式为 5% (体积) OPC 的次级相和 5% (体积) 细粒状二氧化硅, 研磨时间 24h。将水泥预先研磨 80h。

j) 加入形式为 5% (体积) OPC 的次级相和 5% (体积) 细粒状二氧化硅和 10% (体积) ZrO_2 的提供硬度的填料粒子, 研磨时间 24h。将水泥预先研磨 80h。

采用氮化硅惰性研磨球, 采用 35% 的充满度系数, 将混合物在球磨机中研磨。异丙醇用作液体。在溶剂蒸发之后, 将材料 a) - h) 与水混合, 脱水和采用塞子填充入容器中直径为 4mm 的孔中, 它允许在光学显微镜中尺寸的测量。在 37°C 下在测试测量之间将材料保持潮湿, 将它连续进行至多 180 天。

结果报导于下表。

样品描述	在一定时间之后的膨胀%				
	1d	2d	80d	120d	180d
a	0	0.12	0.68	0.82	0.83
b	0	0.22	0.41	0.48	0.48
c	0	0.11	0.23	0.26	0.26
d	0	0.12	0.13	0.13	0.13
e	0	0.15	0.18	0.21	0.21
f-j	所有值在 0.10%以下				

测量值的误差界限 $\pm 0.02\%$

从结果看显然的是在大约 100 天之后膨胀停滞。对于非常尺寸稳定的材料(在 0.15%下的膨胀, 包括误差界限), 不能推断出清楚的停滞时间点。也显然的是如下

- 仅相对于参考样(a)增加的研磨时间(b)几乎使长期膨胀减半。
- 当也加入形式为 OPC 水泥, 数量为 15% (体积) 的次级相时(c), 相对于(b)达到长期膨胀的进一步实质上的减半。
- 通过形式为细粒状二氧化硅, 数量为 10% (体积) 的次级相(d), 进一步降低长期膨胀。
- 也使用数量为 20% (体积) 的氧化铝多孔聚集体(e), 达到相对于(b)的改进(降低的)长期膨胀。
- 当结合使用多孔粒子和 OPC 水泥的次级相时, 达到非常低的膨胀。
- 当结合使用 OPC 水泥和细粒状二氧化硅两者的次级相时, 达到非常低的膨胀。
- 使用多孔粒子、以结合形式的 OPC 水泥和细粒状二氧化硅两者的次级相和玻璃球, 达到非常低的膨胀。
- 当仅使用低含量的含 Si 添加剂时, 对于纯水泥体系没有提供硬度的填料粒子, 达到非常低的膨胀。
- 仅使用对于膨胀补偿的含 Si 添加剂, 对于采用低数量(10% (体积)) 提供硬度的填料粒子的 Ca-铝酸盐体系, 达到非常低的膨胀。

除膨胀性能以外，具有非常低膨胀($<0.10\%$)的材料，具有一般特征轮廓，它匹配没有添加剂的相应水泥体系。这些材料具有170-200MPa的压缩强度、 $H(\text{Vickers } 100\text{g})=110-130$ 的硬度和非常高的耐酸性。

本发明并不限于描述的实施方案，但可以在权利要求的范围内变化。当使用本发明作为电路的载体材料，作为在微机械应用中的载体材料，作为用于生物传感器的载体材料或作为用于生产电路板、生物传感器等的光纤的载体材料时，也想得到的是不需要包括膨胀补偿添加剂的产品，然而其不在本发明的范围之内。

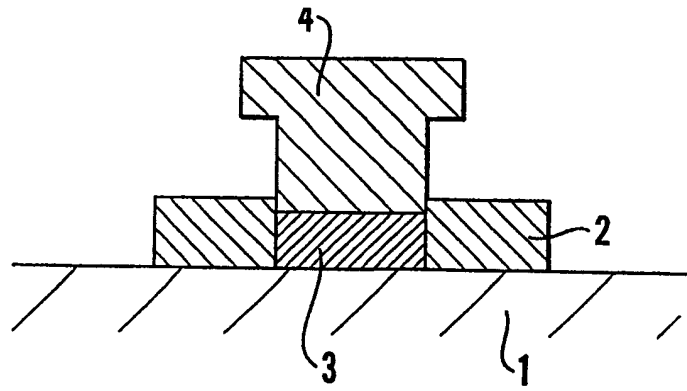


图 1a

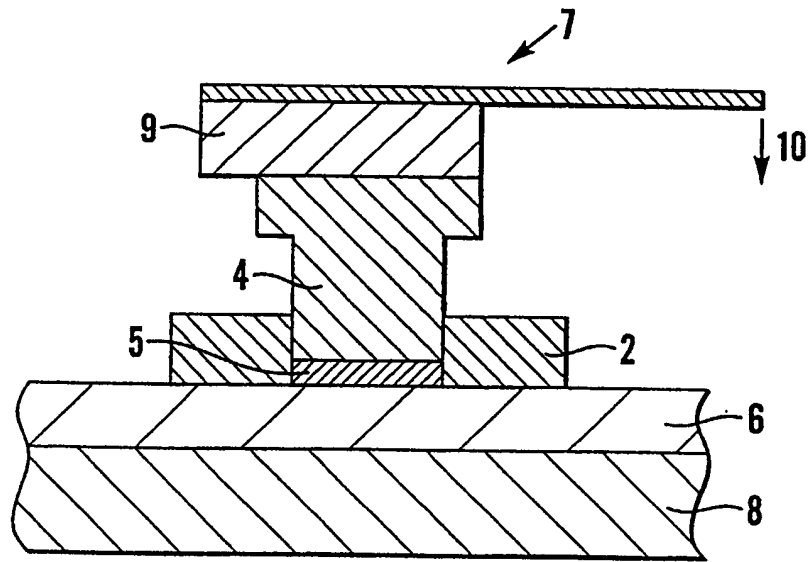


图 1b

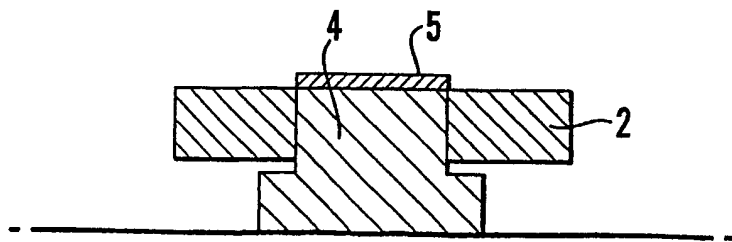


图 1c