



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 937**

51 Int. Cl.:
A61K 6/06 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01920074 .0**
86 Fecha de presentación : **09.04.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1272145**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Método para producir un producto cerámico unido químicamente, y producto.**

30 Prioridad: **11.04.2000 SE 0001321**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **Doxa Aktiebolag**
Axel Johanssons gata 4-6 Kristallen
754 51 Uppsala, SE

72 Inventor/es: **Hermansson, Leif;**
Kraft, Lars;
Kjaerstad, Bjarne y
Hermansson, Daniel

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 288 937 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

Método para producir un producto cerámico unido químicamente, y producto.

5 Campo técnico

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para producir un producto cerámico aglomerado químicamente por medio de reacción entre una fase aglomerante de uno o más agentes aglomerantes en polvo y un líquido que reacciona con estos agentes aglomerantes, estando suspendida una cantidad de polvo que comprende dicha fase aglomerante en dicho líquido de modo que todos los granos de polvo se llevan a un estrecho contacto con el líquido, después de lo cual se drena la suspensión así obtenida de modo que se retira la mayor parte del líquido reactivo sobrante y se drena finalmente como una posible sub-etapa extra, antes de que se permita que se endurezca el material por reacción entre dicha fase aglomerante y el líquido restante, en el que uno o más aditivos que compensan la expansión, como se especifica aquí, se mezclan al polvo. También se describe el material cerámico aglomerado químicamente que se obtiene en la ejecución del procedimiento y que se usa preferiblemente como material de relleno dental o como un material portador (sustrato) y material de colada para producir duplicados de circuitos electrónicos, por ejemplo, y como un material de sustrato/material de colada en los campos de micromecánica y biosensores y como portador de fibras ópticas. En una aplicación especial el material se puede usar como masilla inorgánica.

20 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir sistemas de agentes aglomerantes de tipo de sistema de cemento, en particular el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-(SiO}_2\text{)-H}_2\text{O}$. Este sistema es útil en la industria de la construcción para ambientes excepcionalmente duros y difíciles, esto es ambientes ácidos con tensión mecánica alta (R.J. Mangabhai, Calcium Aluminate Cements, Conference volume, E & F N Spon, Londres, 1990). Aplicando procedimientos de ataque de ruptura mecánica y tecnología de polvo avanzada al sistema, el perfil generalmente bueno de las características del sistema base se puede mejorar considerablemente. Los estudios llevados a cabo según la invención y los trabajos previos (SE 463 493 y 502 987) han producido un resultado que indica gran potencial para el sistema para materiales fuertes y resistentes a los ácidos tales como materiales de relleno dental y otras aplicaciones. Ningún material de relleno dental existente hoy en día cumple todos los requisitos respecto a biocompatibilidad, estética y función que se pueda establecer por los pacientes y los profesionales del servicio dental. La situación para diversos materiales de relleno dental se puede resumir como sigue: La amalgama tiene generalmente buena durabilidad, pero tiene inconvenientes en lo que concierne a biocompatibilidad y estética. Los compuestos plásticos tienen buena trabajabilidad, pero tienen inconvenientes con respecto a erosión y corrosión y manejo para los profesionales (han surgido problemas de alergia). Los compuestos plásticos se contraen al endurecerse, lo que da origen al riesgo de formación de grietas y el inicio de la caída en el uso prolongado. Los ionómeros de vidrio tienen buen aglomerado con dentina y esmalte, pero tienen inconvenientes con respecto a corrosión y resistencia. El cemento de silicato tiene buena resistencia a compresión y estética, pero padece problemas de corrosión y resistencia. Diversos tipos de implantes tienen buenas propiedades mecánicas, pero son de mucho trabajo y requieren pegamento.

A continuación hay una descripción de los requisitos que se deberían establecer generalmente para un material de relleno dental práctico, nuevo; buena capacidad de manejo con fácil aplicabilidad en una cavidad, moldeo que permita buena modelabilidad, endurecimiento/solidificación que sea suficientemente rápido para el trabajo de relleno y pueda entrar en servicio directamente después de la visita al dentista. Adicionalmente, se requieren alta resistencia y resistencia a la corrosión que exceda a la de los materiales de relleno existentes, buena biocompatibilidad, buena estética y manejo seguro para los profesionales sin inducción de alergia ni aditivos tóxicos en los materiales. Además, se desean buenas características a largo plazo con respecto a estabilidad dimensional. Éste es un problema en particular si el material se expande con el tiempo, lo que puede provocar como resultado desastrosas roturas de los dientes.

En el documento SE 463 493 se ha descrito cómo se puede provocar que un material cerámico aglomerado químicamente, por ejemplo para fines dentales, tenga características de resistencia realizadas porque un cuerpo en polvo de uno o más agentes aglomerantes hidráulicos y posible material de lastre se compacta a una presión externa tan alta y una temperatura tan baja que se obtiene un compacto crudo estrechamente conectado sin reacciones de sinterización en la compactación. En este compacto crudo la densidad del relleno ha aumentado hasta al menos 1,3 veces la densidad del relleno inicial, que se define como la densidad del relleno que se consigue por sacudida, vibración, y/o envasado ligero del polvo suelto en un contenedor. El usuario del material prepara el mismo saturando el compacto crudo con un líquido hidratante antes de la aplicación del material o en el sitio en una cavidad, por ejemplo una cavidad de diente.

El material producido según el documento SE 463 493 ha probado efectivamente que satisface la mayor parte de los requisitos que se pueden establecer según lo anterior para material de relleno dental. Sin embargo, se ha encontrado que pueden ocurrir problemas con cambios dimensionales, especialmente expansión a largo plazo, que pueden tener consecuencias desastrosas según lo anterior en conexión con los rellenos dentales. También puede haber un requisito para ciertas aplicaciones respecto a un procedimiento de producir material cerámico sin que se tengan que usar compactos crudos.

Después del documento SE 463 493, se ha mostrado según la patente sueca 502 987 que para sistemas de cemento puede tener lugar la hidratación completa (que puede reducir posiblemente el riesgo de cambios dimensionales) si tiene lugar remojado completo y posterior compactación del sistema de cemento usando un obturador especialmente

diseñado. Sin embargo, el procedimiento no previene los cambios dimensionales que tienen lugar más tarde y que están relacionados con transformaciones de fases de hidrato o reacciones con la atmósfera circundante (por ejemplo aire de exhalación con alto contenido en dióxido de carbono), u otras reacciones. Esas reacciones y cambios dimensionales relacionados llegan a ser más obvios en casos en los que se usa un alto grado de compactación en la producción del material. Sin embargo, normalmente se busca un alto grado de empaquetamiento, pues esto generalmente da mayor resistencia. Un problema en conexión con esto es conseguir un grado de compactación suficiente, para resistencia aceptable del material producido, a pesar del hecho de que no se usen compactos crudos. Al mismo tiempo, el grado de compactación puede no ser demasiado alto si el material en polvo húmedo se ha de aplicar en la cavidad, ya que esto impide la moldeabilidad. El procedimiento de fabricación también se puede desarrollar adicionalmente, en particular hacerlo más simple y automatizado, y hacerlo más repetible, lo que es deseable especialmente si el material cerámico se ha de usar para fines distintos de los dentales.

En el documento de Yan y col., *Characteristics of shrinkage compensation expansive cement containing prehydrated high alumina cement-based expansive additive*, *Cement and Concrete Research*, Vol 24, p 267-276 (1990), se describe el uso de la tendencia a expandir del aluminato de calcio. Este artículo y los trabajos relacionados sobre cementos expansivos describen las posibilidades de hacer que el cemento estándar se expanda o se contraiga menos usando aluminatos de calcio entre otras cosas, pero no toca los problemas de expansión a largo plazo de sistemas de cemento altamente compactados ni el control de la expansión de aluminatos de calcio a niveles muy bajos, que es un requisito previo para el uso de estos sistemas de agentes aglomerantes en aplicaciones según la presente invención.

Otros trabajos y patentes inmediatas que, sin embargo, no tocan el campo esencial de la presente invención son por ejemplo SE-B-381 808, EP-A-0 024 056 y EP-A-0 115 058, DE 5 624 489 y US-A-4 689 080.

25 Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es presentar un procedimiento para producir un material cerámico aglomerado químicamente del tipo expresado en el preámbulo, procedimiento que se puede usar para dar un material cerámico aglomerado químicamente que tiene propiedades dimensionalmente estables a largo plazo. El material en polvo húmedo tiene que satisfacer también los requisitos establecidos anteriormente con respecto a trabajabilidad, y ser fácil de manejar en conexión con la aplicación en una cavidad, por ejemplo, una cavidad de diente. El material cerámico formado también debería tener, para aplicaciones dentales u otras, alta resistencia, y satisfacer las demandas que se hagan sobre materiales de este tipo según lo anterior. Adecuadamente, el procedimiento según la invención debería ser también relativamente fácil de ejecutar, así como tener buena repetibilidad y ser adecuado para ser automatizado a un alto nivel para ciertas aplicaciones.

Esto se consigue según la invención por el procedimiento según la reivindicación 1.

Las ventajas en el caso de aplicaciones como material de soporte generalmente son la posibilidad de obtener un procedimiento de producción simple, eficaz respecto al coste, consiguiéndose estabilidad dimensional con el endurecimiento. Los materiales de base para los productos también son muy favorables desde los puntos de vista medioambiental y biológico. Esto quiere dar a entender que esta invención, que ha sido desarrollada primariamente para fines dentales, tiene áreas de aplicación principales como procedimiento para preparar un sustrato/material de colada para electrónica, micromecánica, óptica y en tecnología de biosensores. Los aspectos medioambientales en particular también dan al material un gran intervalo de aplicación para aplicación adicional, que sea precisa como relleno inorgánico.

Composición de la mezcla de polvo que incluye aditivos

Aparte de las buenas propiedades mecánicas, los atributos químicos son importantes para aplicaciones dentales. En un aspecto significativo de la invención, aluminatos de calcio, esto es, óxidos dobles de CaO (óxido de calcio) y Al₂O₃ (óxido de aluminio) - de aquí en adelante denominado el sistema CA, que reacciona con agua, formando hidratos de aluminato de calcio - se usan como la fase aglomerante principal. Esta reacción de hidratación constituye el verdadero proceso de fraguado y endurecimiento. Convencionalmente, se añade al cemento de aluminato de calcio algún tipo de agregado (partícula de relleno), principalmente por razones económicas. Según la invención, la elección del sistema de cemento CA, combinado con otro sistema de cemento o fase que interactúa con el cemento de aluminato, o combinado adicionalmente con la adición de agregados porosos o materiales blandos, produce un cambio dimensional que es menos de aprox. 0,30% linealmente, a menudo menos de 0,10%. En casos especiales, el cambio dimensional puede estar cerca de expansión cero.

Según una primera realización de la invención, el sistema CA se puede usar como la única fase aglomerante principal con la adición de otra fase aglomerante de cemento en cantidades de menos de 30 por ciento en volumen. Se usan ventajosamente mezclas de cemento Portland ordinario (cemento OPC) o dióxido de silicio en grano fino. Puesto que el cemento de aluminato de calcio tiene tendencia a expandirse más fuertemente con empaquetamiento más duro, combinaciones de cemento CA y otra fase de dicho tipo, con tendencia a contraerse, pueden producir cambios dimensionales reducidos. El cemento CA debería estar presente en aplicaciones dentales como la fase principal en la fase aglomerante, ya que la fase CA contribuye a alta resistencia y a resistencia a los ácidos.

Se ha comprobado que es el caso de que las teorías respecto a razones para cambios dimensionales que fueron impulsadas en conexión con la patente sueca 502 987, esto es hidratación incompleta, no parece que den una explicación completa de las razones detrás de los problemas con respecto a la estabilidad dimensional. El fondo de la presente invención es más bien la idea de que los cambios dimensionales están asociados a transformaciones de fase de hidratos.

5 La afirmación, que no se ha de ver como restrictiva para la invención, quiere dar a entender que el aluminato de calcio, cuando comienza a disolverse con la adición de agua, forma un gel que cristaliza a continuación y forma fases hidrato. Debido a las reacciones de hidratación continua y transformaciones de hidrato, pueden estar presentes diversos hidratos de aluminato de Ca puros tales como fase-10, fase-8, otras fase hidrato menos definidas o fases de transición, y finalmente fase-6 (katoita), y en el caso de aditivos que contienen silicio, hidrato de aluminato de Ca-Si. Fase-10, 10 fase-8 y fase-6 se refieren a fases de aluminato de calcio con 10, 8 ó 6 moléculas de agua de cristalización por unidad de fórmula respectivamente. La transformación de fases de los hidratos puede conducir a cambios dimensionales, especialmente expansión, que se ha mostrado por la evaluación a largo plazo de materiales de cemento. Ha resultado sorprendentemente ser el caso en conexión con la presente invención que con la adición de una fase secundaria que contiene silicio, preferiblemente el cemento ordinario denominado Portland (cemento OPC con silicatos-Ca como fases principales) y/o dióxido de silicio cristalino fino (que constituye dicha realización primera, preferida de la presente invención), se pueden evitar en la matriz transformaciones de fase indeseable o secuencias de transformación de fase 15 cambiadas, y como una consecuencia directa de esto se puede minimizar los cambios dimensionales, especialmente la expansión a largo plazo. No se ha explicado enteramente cómo transcurren en detalle las complicadas reacciones de hidratación. Con la adición de material que contiene Si, las reacciones de hidratación se modifican, conduciendo a 20 materiales estables dimensionalmente.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los efectos positivos que se acaban de mencionar tras la adición de una fase secundaria tienen un óptimo con cantidades de adición relativamente bajas. La expansión mínima se ha alcanzado en conexión con esto cuando dicha fase secundaria consiste en cemento OPC y/o dióxido de silicio cristalino fino 25 y/u otra fase que contiene Si, preferiblemente en un contenido total de 1-20 por ciento en volumen e incluso más preferiblemente 1-10 por ciento en volumen en el material. Lo más preferiblemente, dicha fase secundaria consiste en cemento OPC en una cantidad de 1-5 por ciento en volumen y/o dióxido de silicio cristalino fino en una cantidad de 1-5 por ciento en volumen. En este contexto también se hace referencia a los ejemplos en esta memoria de patente.

También ha resultado sorprendentemente que partículas de relleno convencionales que proporcionan dureza, por ejemplo en la forma de partículas duras de Al_2O_3 , se pueden evitar enteramente en el material o que su uso se puede 30 minimizar, puesto que son las transformaciones de hidrato la causa principal de los cambios dimensionales con el tiempo, especialmente cambios a largo plazo. Además, la dureza se relaciona principalmente con las fases aglomerantes y no con los aditivos inertes, incluso si éstos tienen una dureza alta por sí mismos. Los aditivos que compensan la expansión según la invención actúan aquí sobre la fase de cemento, sin la influencia de cualesquiera partículas de 35 relleno que proporcionan dureza que puedan estar presentes. El poder evitar o minimizar el uso de partículas de relleno que proporcionan dureza también se debe al hecho de que cualquier cemento sin reaccionar que quede - que se consideró previamente grave desde el punto de vista de la expansión - sólo tiene un ligero efecto sobre la expansión. Se ha encontrado en conexión con la invención que el cemento sin reaccionar puede sin embargo trabajar positivamente, 40 como un material de relleno en el sitio, lo que contribuye a la deseada dureza del material.

Sin embargo, según una realización de la invención, la mezcla de polvo, y así el material cerámico terminado, puede contener material de lastre, que no toma parte en las reacciones químicas entre la fase aglomerante y el líquido 45 de hidratación, pero que está presente como una fase sólida en el producto cerámico terminado. Según un aspecto de la invención, la mezcla de polvo puede contener por lo tanto hasta 50 por ciento en volumen de material de lastre. Este material de lastre puede ser por ejemplo del tipo que se describe en los documentos SE 463 493 y SE 502 987, esto es fibras de metal, carbono, vidrio o material orgánico, etc. o cristales continuos, denominados patillas, por ejemplo de SiC , Si_3N_4 y/o Al_2O_3 .

Según otra realización de la invención, debido a las adiciones de agregados (partículas de relleno) de una geometría/forma, porosidad y/o suavidad dadas, la estabilidad dimensional de sistemas de agente aglomerante de interés se 50 puede vigilar de modo preciso y se puede acomodar a los niveles deseados, a menudo a niveles bajos o a ningún cambio dimensional en absoluto. La situación para el sistema de cemento $CaO-Al_2O_3-(SiO_2)-H_2O$, que se puede usar para tener ventajas como un material base para material de relleno dental, se describe con más detalle más adelante, aunque 55 la invención se refiere generalmente a sistemas de agente aglomerante cerámico en que la estabilidad dimensional es crítica.

Seleccionando agregados (partículas de relleno) en sistemas de agente aglomerante según la presente invención con una geometría y una porosidad específicas, se puede influir positivamente en las condiciones aglomerantes entre la fase 60 aglomerante y los agregados, como la estabilidad dimensional. Agregados porosos y otros aditivos que compensan la expansión o contracción contribuyen así a las posibilidades de que se puedan acomodar los cambios dimensionales a un nivel deseado actuando como "vasos de expansión".

Así, la función de los agregados porosos según la presente invención es, con la retención de un contenido de 65 partículas de relleno alto dado, aumentar la superficie de contacto con la fase de cemento y distribuir ésta sobre un área de propagación más pequeña. La expansión que deriva de la fase de cemento se rebaja principalmente por la partícula porosa de relleno porque se le da al cemento la oportunidad de expandirse dentro de ésta. Agregados porosos pueden consistir ventajosamente en materiales cerámicos inertes tales como óxido de aluminio, óxido de

5 circonio, óxido de titanio u óxido de cinc u otro óxido o una combinación de óxidos. La porosidad puede estar presente como porosidad abierta o cerrada o en una combinación. En el caso normal, la partícula o agregado poroso tiene una porosidad abierta de 20-60%, preferiblemente 30-50%. Un tamaño de agregado se elige para que sea óptimamente adecuado a la resistencia de ruptura de los materiales, aunque a menudo tiene un diámetro de menos
 10 de 20 μm , preferiblemente 5-15 μm . Pequeños agregados porosos o partículas contribuyen en materiales de interés inmediato a superficies más finas (valores de R_a más bajos) que las partículas sólidas del tamaño correspondiente. Las aberturas de poro en los agregados se adaptan a la capacidad de penetración de los agentes aglomerantes. Las aberturas de poro son ventajosamente de menos de 5 μm , preferiblemente 0,1-5 μm e incluso más preferiblemente 1-3 μm .

15 Agregados porosos o partículas de los óxidos anteriormente mencionados se producen preferiblemente sinterizando polvo en grano fino, pero no a temperaturas demasiado altas para que los agregados o partículas se mantengan porosos. El óxido de aluminio, por ejemplo, se sinteriza adecuadamente a alrededor de 1500-1600°C. El proceso de sinterización se pueden producir mezclando polvo de óxido en grano fino con un agente, por ejemplo almidón, que se hace evaporar de modo que se formen poros. El material se granula por congelación siendo pulverizado y congelado.

20 En un caso especial para poder rebajar la tensión interior provocada por los cambios dimensionales en la fase aglomerante, se pueden usar agregados con una porosidad cerrada muy alta, que rompe en el caso de alta tensión interior y proporciona espacio de expansión interna. El contenido de estas partículas muy porosas se limita a un máximo de 5 por ciento en volumen de fases de agente aglomerante. En este caso se pueden usar microesferas muy porosas de vidrio. Los materiales muy porosos se añaden a la mezcla de cemento en la etapa final de la operación de mezclado para evitar que se trituren. En otro caso especial, se elige una partícula muy blanda como aditivo extra, partícula que puede rebajar la tensión teniendo un módulo E más bajo que el de la fase aglomerante. Se pueden usar
 25 aquí diversos polímeros blandos, por ejemplo bolas de plástico, o hidrato. Cuando se usan bolas de plástico, que son muy pequeñas, éstas también pueden tener agujeros en medio para deformabilidad adicional.

30 Según un aspecto de la invención, también se ha encontrado que la estabilidad dimensional del material obtenido por medio del procedimiento se puede aumentar provocando que los componentes constituyentes tengan una granulometría muy fina. Esto también aplica a los aspectos de resistencia. La teoría en ese caso es que partículas que son demasiado grandes tienen tendencia a situarse constreñidas en la estructura, con diferentes atributos acompañantes en diferentes direcciones. Según este aspecto de la invención, se usa por lo tanto una mezcla de grano fino, finamente dividida de materias primas de agente aglomerante, que da una microestructura fina homogénea. Pequeñas áreas de propagación para las fases constituyentes reducen la tensión mecánica interior entre las fases y proporcionan una mejor oportunidad para compensar la expansión interna que puede tener lugar en el caso de cambios de fases, tales como
 35 reacción continuada con los alrededores o transformaciones de fases. El tamaño que se puede permitir depende del nivel de resistencia deseado, aunque el tamaño de grano debería típicamente situarse en una distribución sobre 0,5-10 μm . Esto se hace triturando el aluminato de calcio para que tenga un tamaño de grano en la matriz de alrededor de 2-8 μm , preferiblemente 3-4 μm o alrededor de 3 μm , y si se usa cemento OPC se hace triturándolo para que tenga un tamaño de grano en la matriz de alrededor de 2-8 μm , preferiblemente 3-4 μm o alrededor de 3 μm , y si se usa cemento OPC se hace triturándolo para que tenga un tamaño de grano en la matriz de alrededor de 4-8 μm , preferiblemente 5-7 μm o alrededor de 6 μm . El dióxido de silicio en grano fino, si se usa, tendría un tamaño de grano incluso más pequeño, preferiblemente en el orden de magnitud de menos de 100 nm, e incluso más preferiblemente alrededor de 10-50 nm, por ejemplo alrededor de 15 nm, tipo de dióxido de silicio que puede comprarse por ejemplo como un
 40 producto comercial, que se separa en filtros electrostáticos en la producción de silicio.

45 Según un aspecto de la invención, se puede hacer que la mezcla de polvo usada en el procedimiento contenga un acelerador para una reacción acelerada entre dichos agentes aglomerantes y el líquido preferiblemente una sal de un metal alcalino, preferiblemente una sal de litio, por ejemplo cloruro de litio, o carbonato de litio, o hidróxido de litio, en una cantidad de 0,1-0,5 por mil en volumen, preferiblemente 0,2-0,3 por mil en volumen calculados sobre los contenidos sólidos. La mezcla de polvo posiblemente también se puede hacer que contenga un agente reductor de líquido, preferiblemente un lignosulfonato y/o citratos, sustancias con grupos hidroxicarboxilo. La ventaja de usar agentes reductores de líquidos es que se requiere una cantidad más pequeña de líquido de hidratación, lo que quiere dar a entender en este contexto que se necesita drenar una cantidad más pequeña de líquido.

55 *Suspensión*

60 Las partes de constituyentes sólidos según lo anterior se mezclan bien, adecuadamente en la presencia de un líquido no polar y/o hidrófobo, por ejemplo éter de petróleo, acetona o isopropanol, después de lo cual este líquido se evapora de la mezcla. Una cantidad de mezcla de polvo ajustada a la intención, que contiene aditivos, se suspende a continuación en una cantidad de líquido de hidratación, normalmente agua, equiparada a la cantidad de mezcla de polvo. El líquido puede contener un acelerador aquí para una velocidad de endurecimiento más alta y resistencia final aumentada, y posiblemente un agente reductor de líquido. En particular, si la mezcla de polvo no contiene aditivos de esta clase, se pueden usar en cambio los aditivos en el líquido. El acelerador consiste preferiblemente en una sal de un metal alcalino, preferiblemente una sal de litio, por ejemplo cloruro de litio o carbonato de litio, en una cantidad de
 65 0,2-2 g/l y el agente reductor de líquido consiste preferiblemente en un lignosulfonato y/o citrato, EDTA, compuestos que contienen hidroxicarboxilo en una cantidad que excede de 0,1% calculada sobre el líquido. En la suspensión, todos los granos de polvo se llevan en estrecho contacto con el líquido. El contenido líquido se puede reducir hasta

ES 2 288 937 T3

alrededor de 50% mientras se retenga la misma viscosidad baja cuando se usan agentes reductores de líquido (en inglés: superplasticisers).

Drenaje preliminar

5 Cuando la mezcla de polvo ha sido suspendida en el líquido, la papilla se transfiere a un lecho poroso, absorbente para drenaje preliminar. En conexión con esto, la papilla se transfiere adecuadamente a un área limitada, según se define por ejemplo por una pared circular-cilíndrica, sin fondo, colocada en una superficie dura, porosa. Esta superficie está formada preferiblemente por un lado de una placa de un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material cerámico poroso. Para aumentar el efecto del predrenaje inicial, la papilla se puede comprimir ligeramente contra la superficie porosa como una segunda etapa en el predrenaje, de modo que un sobrante primario del líquido se chupa al material poroso. El predrenaje inicial se ejecuta así preferiblemente bajo presión, adecuadamente a una presión de menos de 10 MPa. Otra superficie porosa se usa como superficie compresora sobre el lado de la papilla opuesto a la placa porosa, superficie porosa que está formada preferiblemente por un lado de un dispositivo compresor de un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material de madera poroso, que preferiblemente consiste en madera de haya u otro material de madera dura.

20 Después del predrenaje inicial, la mezcla de polvo húmeda normalmente tiene un grado de compactación de 35-50 por ciento en volumen de fase sólida, dependiendo de si se ha usado sólo la etapa 1 ó ambas etapas 1 y 2.

25 Si el material cerámico producido se ha de usar como masilla inorgánica, por ejemplo en la industria del automóvil como un compuesto de relleno en repintados, etc., sólo se usa ventajosamente la etapa 1 de la etapa de predrenaje inicial que se acaba de mencionar, siendo así drenada la papilla sobre una placa porosa, preferiblemente sin que se aplique presión. Esto es particularmente favorable en el caso en que se usan agentes reductores de líquido, obteniéndose un grado más alto de compactación debido a la cantidad de agua reducida.

30 Si el material cerámico producido se ha de usar para otros fines, sin que sea empaquetado conjuntamente en una cavidad, también se prefiere usar sólo la etapa 1 del drenaje inicial o dejar que el predrenaje inicial se ejecute en la misma etapa que la compactación posterior. En conexión con esto, el proceso de fabricación completo se automatiza adecuadamente, incluyendo suspensión, drenaje y compactación.

Compactación

35 Cuando la papilla se somete a cualquier drenaje inicial según lo anterior, se compacta a un grado final de compactación de 47-60 por ciento en volumen de fase sólida, preferiblemente >51 por ciento en volumen de fase sólida, e incluso más preferiblemente >55 por ciento en volumen de fase sólida. Se ha de destacar que estos grados de compactación en ciertos casos se pueden referir a valores medios ponderados para las fases constituyentes. La compactación puede tener lugar en una, dos o más etapas. La compactación se puede ejecutar en una prensa manual o en una prensa automática.

45 El área para la papilla, esto es la pared circular cilíndrica que contiene la papilla, se coloca en una herramienta mecánica compresora que comprende al menos una, preferiblemente al menos dos, superficies que actúan contra la mezcla de polvo húmeda. Esta o estas superficies están formadas por un material duro poroso, en el que se chupa un sobrante del líquido, consistiendo dicho material duro, poroso preferiblemente en un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material de madera poroso. Una de las superficies puede estar formada en este contexto por la misma herramienta compresora que se usó en el drenaje preliminar. La superficie opuesta está formada preferiblemente por un lado de una placa de madera dura, preferiblemente madera de haya.

50 La compactación se ejecuta adecuadamente bajo una presión de al menos 20 MPa, preferiblemente al menos 30 MPa, incluso más preferiblemente al menos 50 MPa, y hasta 150 MPa.

55 Cuando el drenaje preliminar y la compactación se ejecutan en la misma y única etapa, la mezcla de polvo suspendida se transfiere directamente al espacio limitado, que se coloca en la superficie dura, porosa en la herramienta mecánica compresora y se drena y compacta por compresión mecánica a la presión que se acaba de expresar. El grado final de compactación y forma final del producto cerámico se puede alcanzar directamente en conexión con esto, en la misma y única etapa. La forma final del producto puede consistir aquí por ejemplo en una placa delgada en la que se pueden disponer circuitos eléctricos en una etapa posterior, para producir circuitos integrados, biosensores o similares. Con esta realización es preferible que el material en polvo y/o líquido contenga un agente reductor de líquido, lo que quiere dar a entender que una placa de madera de haya es suficiente para el drenaje. Sin embargo, no se debería excluir que se pueda usar una placa de cerámica, o una placa de otro material duro, poroso en la herramienta mecánica de compresión. Un requisito previo aquí es naturalmente que la placa sea capaz de soportar los niveles de presión usados.

65 La herramienta compactante en la prensa puede consistir en un cuerpo/superficie preformado, dando la compresión la topografía de superficie deseada directamente, la cual se puede usar ventajosamente en duplicados posteriores: El procedimiento también es aplicable en la construcción de estructuras complejas, cuando placas comprimidas una vez con la topografía de superficie obtenida se pueden colocar una sobre otra. Las placas se unen aquí en una etapa

ES 2 288 937 T3

temprana en el proceso de endurecimiento. Una presión ligera sobre la estructura quiere dar a entender que el sistema complejo se une químicamente en conexión con endurecimiento continuado y final, lo cual que se puede controlar respecto al tiempo por la elección de acelerador y cantidad de acelerador.

5 *Posible aplicación en una cavidad*

La compactación en la herramienta compresora se puede completar alternativamente con que la torta precompactada de material en polvo húmedo se rompa en piezas que se han de empaquetar juntas a continuación adicionalmente en una etapa de compactación final. Éste es el caso por ejemplo si el material cerámico es para formar un material de relleno dental o se ha de empaquetar conjuntamente en una cavidad de diferente tipo. En una etapa de compactación final de esta clase, una cantidad de mezcla de polvo húmeda se aplica a una cavidad, llevándose a cabo la compactación final y la eliminación de cualquier líquido sobrante en el sitio por medio de una herramienta de compactación. La parte de la herramienta de compactación que actúa contra la mezcla de polvo húmeda adecuadamente consiste en un material duro, poroso en el que se chupa cualquier líquido sobrante, al mismo tiempo que la mezcla de polvo húmeda se compacta adicionalmente en la cavidad. El material duro, poroso puede consistir en un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material de madera poroso, por ejemplo material de madera dura. Sin embargo, la etapa de compactación final se puede ejecutar posiblemente por vía de introducción usando un llenador de tipo tradicional, por ejemplo de acero, o por vía de conclusión con un dispositivo de compactación poroso. La etapa de compactación final se puede ejecutar a mano, adecuadamente bajo una presión de al menos 30 MPa, preferiblemente al menos 40 MPa. La resistencia se puede desarrollar funcionalmente tan pronto como 10-60 minutos después de la compactación final.

Cuando se usa el material cerámico como masilla inorgánica, preferiblemente no se usa drenaje/compactación en la herramienta compresora. En cambio, compactación final y drenaje adecuadamente tienen lugar directamente en una cavidad, por ejemplo una abolladura en un perfil de un automóvil que se ha de alisar, aplicándose a la abolladura la masa obtenida después del predrenaje. En conexión con esto, el dispositivo compresor consiste adecuadamente en una herramienta porosa (tipo espátula, "regla" con forma, etc.). El grado final de compactación quizás pueda permitirse que sea más bajo que para otras aplicaciones en las que se usan herramientas compresoras, por ejemplo 40-50 por ciento en volumen de fase sólida. Se prevén ventajas medioambientales importantes en comparación con tipos conocidos de masilla. El material también se puede usar como masilla de construcción.

Resumen del proceso para diferentes aplicaciones

Para resumir, para fines dentales se usa predrenaje inicial en dos etapas, esto es auto-drenaje sobre una placa porosa y bajo ligera presión. La papilla desecada preliminarmente se compacta y a continuación se drena adicionalmente en una herramienta mecánica compresora con placa/placas absorbentes, después de lo cual la torta obtenida se rompe en piezas y finalmente se compacta en una cavidad de diente. La última compactación se puede llevar a cabo aquí usando un dispositivo compactador con una superficie compresora absorbente.

Para fines en los que el material se ha de usar como una masilla, se usa preferiblemente predrenaje inicial sólo en la forma de auto-drenaje sobre una placa porosa. En conexión con esto también se usan adecuadamente agentes reductores de líquido. Después del predrenaje, la papilla asume la forma de una masa, que se puede compactar y drenar finalmente en una cavidad, por ejemplo, una abolladura en un perfil de un automóvil, preferiblemente por medio de un dispositivo compresor que adecuadamente consiste en una herramienta porosa, absorbente (tipo espátula, "regla" con forma, etc.).

Para fines en los que el material no se ha de colocar en una cavidad, se usa preferiblemente predrenaje inicial sólo en la forma de auto-drenaje sobre una placa porosa, o en la misma etapa que la compactación y drenaje finales. Agentes reductores de líquido se usan adecuadamente. La compactación y drenaje finales tienen lugar en una herramienta mecánica compresora sobre una placa porosa.

Post-tratamiento

Después de la compactación, el producto se mantiene en un ambiente húmedo, preferiblemente a una humedad relativa >90% o en agua a temperatura elevada, hasta 90°C, preferiblemente entre 30 y 70°C. Cuando se completa la compactación, se puede llevar a cabo el pulido posterior, por ejemplo alisado, de una superficie libre del material cerámico aglomerado químicamente dentro de 1 hora, para aplicaciones dentales preferiblemente dentro de 10 minutos, incluso más preferiblemente dentro de 3-7 minutos de la compactación final. Para material dental, la trituración se realiza usando un dispositivo dental de trituración convencional. Para material de soporte para circuitos electrónicos, la trituración se lleva a cabo de una manera adecuada para este fin, de modo que se consiga un buen aplanamiento y finura de superficie. Después del pulido, se deja que termine de endurecer el material, preferiblemente en atmósfera húmeda o en agua a temperatura elevada.

Breve descripción de los dibujos

Algunos de los aspectos según la invención se describirán adicionalmente a continuación con referencia a las figuras que se incluyen, de las que:

Fig. 1a-c muestra las etapas y en conexión con esto el dispositivo usado, vistas en sección transversal desde el lateral, para la fabricación del material cerámico.

Descripción detallada de los dibujos

5 La Fig. 1a muestra una placa 1 dura, porosa de material cerámico, en la que se ha colocado un anillo 2 por ejemplo de plástico o plexiglás, con paredes circulares cilíndricas. El material en polvo suspendido se vierte en el espacio 3 delimitado definido por las paredes del anillo 2 y la superficie superior de la placa 1. El material poroso en la placa 1 comienza inmediatamente a absorber el sobrante de líquido de la papilla. Un dispositivo 4 compresor de madera de haya, que está formado con una primera parte que está dimensionada según el espacio 3, de modo que puede ser guiada hacia abajo en el mismo, se puede usar para ciertas aplicaciones. El diámetro interior del anillo 2 puede ser típicamente 5-10 mm si el material cerámico se ha de usar para fines dentales, y 2-7 cm si el material cerámico se ha de usar como material de soporte para circuitos electrónicos. La herramienta 4 compresora puede estar provista, posiblemente pero no necesariamente, de una superficie más grande sobre su segunda parte, por ejemplo en la forma de una tapa. Se aplica una ligera presión, preferiblemente 10 MPa máximo, a la superficie superior del dispositivo compresor (la tapa), por ejemplo presionando con el dedo pulgar o con la mano, aumentándose el efecto del drenaje preliminar.

20 Después del drenaje preliminar, la papilla ha asumido la forma de una torta. A continuación, el anillo 2, la torta 5 de polvo húmedo y el dispositivo 4 compresor se levantan de la placa 1 y se mueven a otra placa 6 dura, porosa que está dispuesta en una herramienta 7 compresora, véase Fig. 1b. Esta segunda placa 6 consiste preferiblemente en una placa de madera de haya. La herramienta 7 compresora se muestra sólo simbólicamente y comprende una parte 8 de fondo, que proporciona soporte para la placa 6, una parte 9 superior, que se presiona contra el dispositivo 4 compresor, y posiblemente un asa 10, al menos si se pretende que la herramienta compresora se haga funcionar manualmente. En cambio, si se pretende que la herramienta compresora se haga funcionar automáticamente, la compactación tiene lugar adecuadamente de modo hidráulico. La compactación de la torta 5 de polvo tiene lugar en la herramienta 7 compresora con drenaje simultáneo del sobrante de líquido, que se absorbe en la placa 6 y en el dispositivo 4 compresor. La presión usada es al menos 20 MPa, preferiblemente al menos 30 MPa, incluso más preferiblemente al menos 50 MPa, y hasta 150 MPa, dependiendo de si la compactación tiene lugar manualmente o mecánicamente.

30 Cuando se ha completado la compactación en la herramienta 7 compresora, el anillo 2, la torta 5 de polvo y el dispositivo 4 compresor se levantan de la placa 6. A continuación se da la vuelta de arriba a abajo al dispositivo entero, de modo que la torta 5 de polvo se pueda liberar del anillo 2 comprimiendo el anillo contra la base o contra la tapa de la herramienta 4 compresora, Fig. 1c. En drenaje y compactación automáticos, es adecuado usar las mismas partes funcionales que en la Fig. 1a. Sin embargo, la separación de la torta (placa) se lleva a cabo usando un eyector tradicional.

40 La torta 5 de polvo está ahora lista para romperse en piezas y empaquetarse conjuntamente en una cavidad según la descripción previa, o también está totalmente terminada y compactada-lista. La torta de polvo, o la torta de polvo empaquetada en una cavidad, se tritura o se pule según la descripción previa, después de lo cual sólo necesita situarse y endurecerse, adecuadamente en un ambiente húmedo.

Ejemplos

45 Se realizó una serie de experimentos para estudiar el efecto en la expansión, en particular expansión a largo plazo, de diversos aditivos que compensan la expansión.

Descripción de materias primas

50 Aluminato de calcio de las fases $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ que forma parte por ejemplo de cemento de aluminato-Ca (Alcoa o LaFarge), cemento estándar (Cementa), dióxido de silicio de grano fino (Aldrich) y esferas de vidrio (Sil-cell, Straus GmbH). Al_2O_3 (Sumitomo, AKP 30), ZrO_2 (3-mol% Y_2O_3) de Toyo Soda.

55 Partículas porosas producidas en la casa a partir de óxido de Al de grano fino (Sumitomo, AKP 30) (diámetro del agregado aprox. 15 micrómetros).

Los ejemplos bajo a) - h) describen:

- 60 a) expansión a largo plazo de aluminato de calcio con aluminato completamente hidratado sin aditivos, pero con partículas de relleno que proporcionan dureza (referencia)
- b) efecto de granulometría fina de las materias primas de cemento (referencia)
- c) efecto de la fase secundaria, cemento OPC
- 65 d) efecto de la fase secundaria, óxido de Si de grano fino
- e) efecto del agregado poroso sobre b) (referencia)

ES 2 288 937 T3

- f) efecto del agregado poroso sobre c)
- g) efecto de una combinación de OPC y óxido de Si de grano fino
- 5 h) efecto de una combinación de diversos aditivos
- i) efecto de fases secundarias que contienen Si sobre un sistema de cemento puro sin partículas de relleno que proporcionan dureza
- 10 j) efecto de partículas de relleno que proporcionan dureza sobre i).

Aluminatos de calcio, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, con una relación molecular de aprox. 1:1 se mezclan con partículas de relleno y aditivos secundarios (todas las cantidades que se especifican están en relación con la cantidad de aluminato de calcio) según se expresan a continuación. Cuando se hace referencia a “óxido de aluminio”, sin que se especifique el tipo de partículas, se quiere dar a entender partículas de relleno convencionales que proporcionan dureza.

- a) Adición de 40 por ciento en volumen de óxido de aluminio, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró de antemano durante 20 h.
- 20 b) Adición de 40 por ciento en volumen de óxido de aluminio, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró de antemano durante 80 h.
- c) Adición de 40 por ciento en volumen de óxido de aluminio, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró de antemano según b) anterior. Se añadió al aluminato de calcio 15% en volumen de OPC (cemento Portland ordinario/cemento estándar).
- 25 d) Adición de 40 por ciento en volumen de óxido de aluminio, tiempo de trituración 24 h. Se añadió al aluminato de calcio triturado según b) anterior una fase secundaria en la forma de 10% en volumen de dióxido de silicio en grano fino.
- 30 e) Adición de 20 por ciento en volumen de óxido de aluminio, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró según b) anterior. Se añadió 20% en volumen de agregados porosos de óxido de aluminio (producidos en la casa) sólo después de un tiempo de trituración de 20 h.
- 35 f) Adición de 20 por ciento en volumen de óxido de aluminio + 20 por ciento en volumen de óxido de aluminio como partículas porosas (agregados), tiempo de trituración 24 h, pero los agregados sólo se añadieron después de 20 h. El cemento se trituró según b) anterior, pero con la adición de una fase secundaria en la forma de 15% en volumen de OPC.
- 40 g) Adición de 40 por ciento en volumen de óxido de aluminio, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró según b) anterior. Se añadieron al aluminato de calcio 5 por ciento en volumen de OPC y 5 por ciento en volumen de dióxido de silicio en grano fino.
- 45 h) Adición de 20 por ciento en volumen de óxido de aluminio + 20 por ciento en volumen de óxido de aluminio como partículas porosas, tiempo de trituración 24 h, pero los agregados sólo se añadieron después de 20 h, no obstante. En este caso se añadió al aluminato de calcio una fase secundaria en la forma de 5 por ciento en volumen de OPC y 5 por ciento en volumen de dióxido de silicio en grano fino y 0,5 por ciento en volumen de esferas de vidrio.
- 50 i) Adición de fases secundarias en la forma de 5 por ciento en volumen de OPC y 5 por ciento en volumen de dióxido de silicio en grano fino, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró de antemano durante 80 h.
- 55 j) Adición de fases secundarias en la forma de 5 por ciento en volumen de OPC y 5 por ciento en volumen de dióxido de silicio en grano fino y partículas de relleno que proporcionan dureza de ZrO_2 de 10 por ciento en volumen, tiempo de trituración 24 h. El cemento se trituró de antemano durante 80 h.

Las mezclas se trituraron en un molino de bolas con bolas trituradoras inertes de nitruro de silicio con un coeficiente de llenado de 35%. Se usó isopropanol como líquido. Después de la evaporación del disolvente, se mezclaron con agua los materiales a) - h), se desecaron y se apisonaron con un llenador en agujeros con un diámetro de 4 mm en un recipiente que permitía la medición de las dimensiones en un microscopio óptico. Los materiales se mantuvieron húmedos a 37°C entre las mediciones de los ensayos, que se realizaron continuamente hasta 180 días.

65

ES 2 288 937 T3

Los resultados se reseñan en la tabla siguiente.

Descripción de muestra	Expansión en % después de				
	1d	2d	2d	2d	2d
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	todos los valores por debajo de 0,10%				

Margen de error de las mediciones $\pm 0,02\%$

Es evidente a partir de los resultados que la expansión se detiene después de aproximadamente 100 días. Para los materiales muy estables dimensionalmente (expansión por debajo de 0,15% incluyendo márgenes de error) no se puede deducir un punto claro en el tiempo para la detención. También es evidente que

- Sólo un tiempo de trituración (b) aumentado en relación a la referencia (a) casi divide por dos la expansión a largo plazo.
- Cuando también se añade una fase secundaria en la forma de cemento OPC en una cantidad de 15 por ciento en volumen (c), se consigue adicionalmente una virtual división por dos de la expansión a largo plazo en relación a (b).
- La expansión a largo plazo se reduce adicionalmente por una fase secundaria en la forma de dióxido de silicio en grano fino en una cantidad de 10 por ciento en volumen (d).
- También se consigue expansión a largo plazo mejorada (reducida) en relación a (b) usando agregados porosos de óxido de aluminio en una cantidad de 20 por ciento en volumen (e).
- Se consiguió extremadamente baja expansión al usar partículas porosas y fase secundaria de cemento OPC en combinación.
- Se consiguió extremadamente baja expansión al usar una fase secundaria de ambos cemento OPC y dióxido de silicio en grano fino, en combinación.
- Se consiguió extremadamente baja expansión al usar partículas porosas, una fase secundaria de ambos cemento OPC y dióxido de silicio en grano fino y esferas de vidrio en combinación.
- Se consiguió extremadamente baja expansión para el sistema de cemento puro sin partículas de relleno que proporcionan dureza al usar sólo un bajo contenido de aditivos que contienen Si.
- Se consiguió extremadamente baja expansión para el sistema de aluminato-Ca con bajas cantidades (10 por ciento en volumen) de partículas de relleno que proporcionan dureza, usando sólo aditivos que contienen Si para compensación de la expansión.

Los materiales que tienen extremadamente baja expansión (<0,10%) tienen, aparte de las propiedades de expansión, un perfil de características generales que se equipara al correspondiente sistema de cemento sin aditivos. Estos materiales tienen una resistencia a la compresión de 170-200 MPa, dureza de H (Vickers 100 g) = 110-130 y una extremadamente alta resistencia a los ácidos.

La invención no se restringe a las realizaciones descritas, sino que se puede variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir un producto cerámico aglomerado químicamente por medio de reacción entre una fase aglomerante de uno o más agentes aglomerantes en polvo y un líquido que reacciona con estos agentes aglomerantes, estando suspendida una cantidad de polvo que contiene dicha fase aglomerante en dicho líquido de modo que todos los granos de polvo se llevan a un estrecho contacto con el líquido, después de lo cual se drena la papilla así obtenida de modo que se retira la mayor parte del líquido reactivo sobrante y se compacta durante el drenaje final, antes de que se permita endurecer el material por reacción entre dicha fase aglomerante y el líquido restante, **caracterizado** porque uno o más aditivos que compensan la expansión se mezclan a dicho polvo, aditivos que se seleccionan entre el grupo que consiste en partículas porosas o agregados porosos, partículas blandas que tienen un módulo E que es más bajo que el módulo E de la fase aglomerante, y una fase secundaria, fase secundaria que reacciona con la fase aglomerante, y aditivos que consisten al menos sustancialmente en la fase secundaria, consistiendo dicha fase secundaria en cemento Portland ordinario (cemento OPC) y/o dióxido de silicio cristalino fino y/u otra fase que contiene Si en una cantidad total de 1-20 por ciento en volumen en el compacto crudo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la fase secundaria consiste en cemento OPC y/o dióxido de silicio cristalino fino y/u otra fase que contiene Si en una cantidad total de 1-10 por ciento en volumen en el compacto crudo.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el material está sustancialmente exento de partículas de relleno que proporcionan dureza.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el material se elabora para que contenga hasta 50 por ciento en volumen de material de lastre, que se mezcla en dicha fase aglomerante, antes de o en conexión con su suspensión en el líquido.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dicha fase aglomerante consiste al menos sustancialmente en cemento de aluminato de calcio.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dicha fase secundaria consiste en cemento OPC en una cantidad de 1-5 por ciento en volumen y/o dióxido de silicio cristalino fino en una cantidad de 1-5 por ciento en volumen.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dichos aditivos consisten al menos sustancialmente en partículas porosas o agregados porosos que consisten al menos sustancialmente en óxidos de Al, Zr, Ti, Si, Sn o Zn, teniendo éstos preferiblemente un diámetro de 2-30 μm , incluso más preferiblemente 5-15 μm , una porosidad abierta de 20-60%, preferiblemente 30-50%, y siendo las aberturas de poro en las partículas/agregados menos de 5 μm , preferiblemente 0,1-5 μm e incluso más preferiblemente 1-3 μm .
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dichos aditivos consisten al menos sustancialmente en partículas porosas, partículas porosas que consisten al menos sustancialmente en microesferas con alta porosidad cerrada, microesferas que son preferiblemente de vidrio y tienen una porosidad que excede de 50%, preferiblemente excede de 80%, y están presentes en cantidades de menos de 2 por ciento en volumen del compacto crudo, preferiblemente 0,1-2 por ciento en volumen, e incluso más preferiblemente 0,5-1,5 por ciento en volumen.
- 45 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dichos agentes aglomerantes mayoritariamente tienen un tamaño de grano de 2-8 μm , preferiblemente 3-4 μm , que se consigue preferiblemente por trituración.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la mezcla de polvo y/o el líquido se elabora para que contenga un acelerador para que se acelere la reacción entre dichos agentes aglomerantes y el líquido, preferiblemente una sal de un metal alcalino, en una cantidad de 0,2-2 g/l en el líquido y 0,1-0,5 por mil en volumen, preferiblemente 0,2-0,3 por mil en volumen en la mezcla de polvo, calculado sobre el contenido sólido.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la mezcla de polvo o el líquido se elabora para que contenga un agente reductor de líquido, preferiblemente un lignosulfonato, citrato, agente que contiene hidroxicarboxilo y/o EDTA, en una cantidad que excede de 0,1%, preferiblemente 0,1-0,5% si el agente se usa en el líquido.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el drenaje preliminar se ejecuta sobre una superficie (1) dura, porosa, preferiblemente una superficie que está formada por un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material cerámico poroso, siendo colocada la papilla en un espacio delimitado (2, 3) sobre dicho material poroso, de modo que esencialmente un sobrante del líquido se absorbe en el material (1) poroso.
- 65

ES 2 288 937 T3

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el drenaje preliminar se ejecuta bajo presión, preferiblemente una presión de 10 MPa máximo.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el drenaje preliminar consiste en auto-drenaje, bajo la presión inherente de la papilla.

10 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dicha compactación se ejecuta mecánicamente, preferiblemente en una herramienta (7) compresora que comprende al menos una, preferiblemente al menos dos, superficies (4, 6) que actúan contra la mezcla de polvo húmeda, superficie/superficies que están formadas de un material duro, poroso, en el que se absorbe un sobrante del líquido, consistiendo dicho material duro, poroso preferiblemente en un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material de madera poroso.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque dicha compactación se ejecuta bajo una presión de al menos 20 MPa, preferiblemente al menos 30 MPa, incluso más preferiblemente al menos 50 MPa, y hasta 150 MPa.

20 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dicha compactación, como una etapa de compactación final, implica que se aplique a una cavidad una cantidad de mezcla de polvo húmeda, siendo realizada en el sitio la compactación final y la retirada de cualquier líquido sobrante por medio de un dispositivo de compactación, cuyo componente que actúa contra la mezcla de polvo húmeda consiste en un material poroso, en el que se absorbe cualquier líquido sobrante, al mismo tiempo que la mezcla de polvo húmeda se compacta adicionalmente en la cavidad.

25 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque dicha etapa de compactación final se ejecuta bajo una presión de al menos 30 MPa, preferiblemente al menos 40 MPa.

30 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, **caracterizado** porque dichos drenaje y compactación se realizan en la misma y única etapa, bajo una presión de al menos 20 MPa, preferiblemente al menos 30 MPa, incluso más preferiblemente al menos 50 MPa, y hasta 150 MPa, bajo una cazoleta de material (6) duro, poroso, en el que se absorbe un sobrante de líquido durante el drenaje/compactación, material duro, poroso que preferiblemente consiste en un material cerámico poroso, un material metálico poroso, un material polímero poroso o un material de madera poroso, lo más preferiblemente un material de madera poroso.

35 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la compactación se ejecuta a un grado de compactación de 40-60 por ciento en volumen de fase sólida, preferiblemente 47-60 por ciento en volumen de fase sólida, más preferiblemente >51 por ciento en volumen de fase sólida, e incluso más preferiblemente >55 por ciento en volumen de fase sólida o a un grado de compactación de 40-50 por ciento en volumen de fase sólida dependiendo del área de aplicación para el material cerámico aglomerado químicamente formado.

40 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el pulido posterior de una superficie libre de material cerámico aglomerado químicamente formado se ejecuta preferiblemente dentro de una hora, incluso más preferiblemente dentro de 3-10 minutos y lo más preferiblemente dentro de 3-7 minutos de que se complete dicha compactación.

45

50

55

60

65

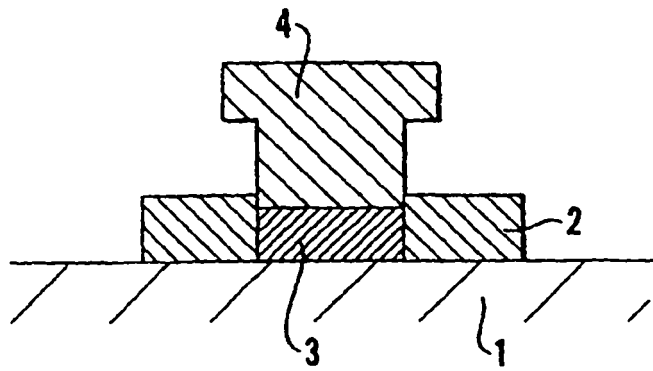


Fig. 1a

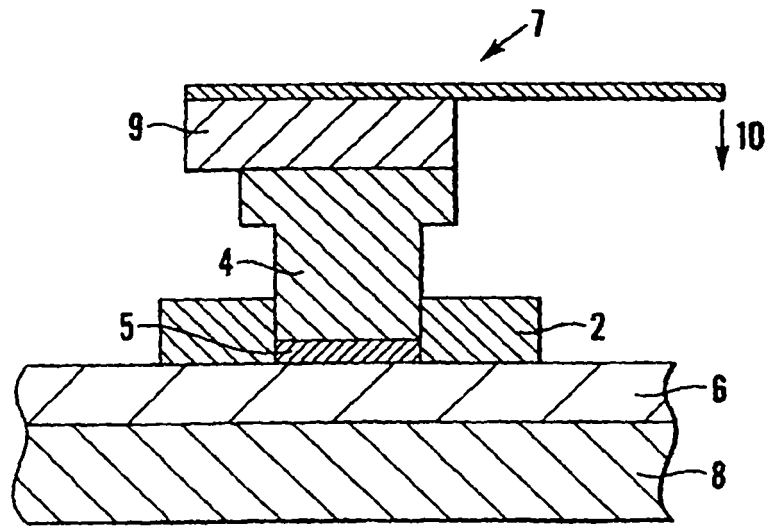


Fig. 1b

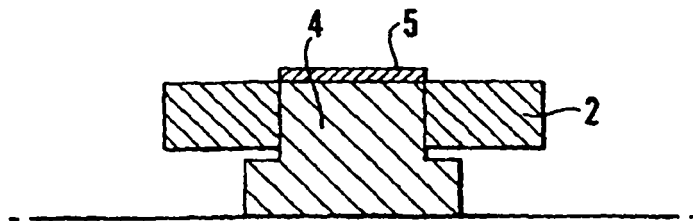


Fig. 1c