



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0710116-3 B1

(22) Data do Depósito: 27/03/2007

(45) Data de Concessão: 12/12/2017



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS TRIDIMENSIONAIS

(51) Int.Cl.: C04B 35/486; B41J 2/01; B41J 2/165; A61C 5/08

(30) Prioridade Unionista: 31/03/2006 DE 10 2006 015 014.7

(73) Titular(es): TELLE, RAINER. FISCHER, HORST. JOERG EBERT. IMRE OEZKOL

(72) Inventor(es): UIBEL, KRISHNA; TELLE, RAINER; FISCHER, HORST

**"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS
TRIDIMENSIONAIS"**

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de corpos cerâmicos tridimensionais por impressão em camadas de uma suspensão compreendendo os constituintes requeridos para a formação dos corpos cerâmicos formatados por meio de uma impressora a jato de tinta no formato bidimensional desejado sobre um material de suporte, secagem e endurecimento do compósito em camada formado, e também a um aparelho para a realização deste processo.

[0002] Processos convencionais para a produção de corpos cerâmicos tridimensionais em geral compreendem a utilização de ferramentas tais como moldes de prensagem ou fundição combinando com os corpos formatados a serem produzidos. Embora este método seja adequado para a produção de um grande número de corpos tridimensionais, o processo é desvantajoso quando apenas números pequenos de corpos formatados apresentando diferentes formatos tridimensionais devem ser produzidos. Isto torna a produção de próteses para corpos humanos baseados em tais corpos cerâmicos tridimensionais difícil porque estas próteses devem ser adaptadas individualmente.

[0003] Por outro lado, são conhecidos também métodos de formatação que compreendem construção direta de corpos formatados complexos a partir de unidades geometricamente pequenas por deposição controlada de material, realizados com procedimentos controlados por computador a partir de um modelo de computador tridimensional. A vantagem importante em comparação com

métodos de formatação convencionais é a liberdade de formatação, com construções de suporte adicionais sendo também capazes de ser empregadas se apropriado. Processos de produção controlados por computador deste tipo são também chamados de fabricação de forma sólida livre ou prototipagem rápida. Enquanto esta última englobe micro-extrusão, estereolitografia, geração a laser e semelhantes, a impressão por jato de tinta e sinterização a laser seletiva também se tornou conhecida para a produção de corpos sólidos de formação livre (SFF).

[0004] Desta forma, o documento EP 0 847 314 B1 descreve um processo para a produção de uma estrutura sinterizada em um substrato, no qual um líquido carregado com partículas é aplicado por meio de uma impressora a jato de tinta a um substrato, após o que o líquido é evaporado e as partículas remanescentes são sinterizadas. Neste processo, a sinterização das partículas é realizada em camadas por meio de um laser. Este método é insatisfatório na medida em que a necessidade de sinterização em camada das partículas por meio de um laser torna necessária a utilização de aparelhos complicados.

[0005] No J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002), 2113-2115, X. Zhao *et al.* descrevem a produção de paredes cerâmicas verticais por impressão em camadas de um líquido de impressão contendo partículas cerâmicas por meio de uma impressora a jato de tinta. O líquido de impressão utilizado aqui compreende partículas de dióxido de zircônio, um dispersante, álcool isopropílico, octano e cera. Após a impressão do líquido de impressão na forma de camadas individuais por meio da impressora a jato de tinta,

com a mesa de impressão sendo abaixada na direção z a cada vez, e os objetos tridimensionais são secados e então pirolizados a temperatura elevada para remover os constituintes orgânicos. As partículas cerâmicas de ZrO_2 são subseqüentemente sinterizadas.

[0006] Entretanto, foi observado que este processo não se mostra adequado para a produção em massa de corpos cerâmicos tridimensionais porque o líquido de impressão utilizado não apresenta a estabilidade necessária, com sedimentação das partículas cerâmicas em suspensão, bloqueando os bocais da cabeça de impressão da impressora a jato de tinta e, em última análise, não permitindo a deposição uniforme do material cerâmico na forma das camadas desejadas e, desta forma, a formação do corpo tridimensional. Como resultado, os corpos formatados após a pirólise e sinterização não apresentam a precisão dimensional desejada e densidade uniforme e, desta forma, resistência.

[0007] É um objetivo da presente invenção prover um processo e um aparelho nos quais estas desvantagens podem ser superadas e os quais tornam possível, de maneira simples, produzir corpos cerâmicos tridimensionais de vários formatos com alta precisão dimensional e propriedades mecânicas constantes e ao mesmo tempo solucionar o problema da estabilidade e estado de dispersão e a adequabilidade do líquido de impressão contendo partículas cerâmicas em suspensão para uso em uma impressora a jato de tinta.

[0008] Foi observado surpreendentemente que este objetivo pode ser alcançado pela suspensão utilizada para

impressão por meio de uma impressora a jato de tinta compreendendo um meio de dispersão contendo partículas cerâmicas em suspensão, com o meio de dispersão compreendendo um sol aquoso de boemita como constituinte essencial.

[0009] Desta forma, a invenção provê o processo tal como reivindicado na reivindicação 1.

[00010] As reivindicações dependentes referem-se a realizações preferidas da invenção.

[00011] Desta forma, a invenção provê, em particular, um processo para a produção de corpos cerâmicos tridimensionais por impressão em camada de uma suspensão compreendendo os constituintes requeridos para a formação dos corpos cerâmicos formatados por meio de uma impressora a jato de tinta no formato tridimensional desejado sobre um material de suporte, secagem e endurecimento do compósito em camadas formado, o qual é caracterizado pelo fato da impressão ser efetuada utilizando-se uma suspensão compreendendo de 50 a 80% em peso de partículas cerâmicas em um meio de dispersão compreendendo um sol aquoso de boemita, pelo menos um álcool de baixo peso molecular, pelo menos um inibidor de secagem e pelo menos um fluidizante orgânico.

[00012] Foi surpreendentemente observado que a suspensão utilizada como líquido de impressão no processo da invenção mostra estabilidade muito boa e mesmo com conteúdos de sólidos muito altos virtualmente não mostra qualquer tendência de sedimentação das partículas cerâmicas. Se necessário, as partículas cerâmicas podem ser re-dispersas por simples agitação. Além disto, a

suspensão utilizada de acordo com a invenção apresenta uma viscosidade adequada para o presente processo e bom comportamento de umectação e secagem mesmo com conteúdos altos de sólido, a saber, um conteúdo de partículas cerâmicas de 50 a 80% em peso. Em contraste com os ensinamentos do estado da técnica conhecido, é possível por meio desta suspensão e processo da invenção se produzir quaisquer corpos cerâmicos tridimensionais apresentando uma alta precisão e propriedades mecânicas uniformes sem a formação de vazios nos corpos cerâmicos formatados sinterizados.

[00013] Em uma realização preferida, o conteúdo de sólidos do sol de boemita presente no meio de dispersão da suspensão de impressão de acordo com a invenção é de 0,001 a 2% em peso, mais preferivelmente de 0,001 a 1% em peso e ainda mais preferivelmente de 0,01 a 0,5% em peso. Aqui, o sol de boemita contém partículas nanocristalinas de boemita dissolvidas em hidrato de alumínio.

[00014] As partículas de boemita nanocristalinas (AlO(OH)) preferivelmente apresentam tamanho de partícula de 3 a 20 nm, mais preferivelmente de 4 a 5 nm, e apresentam, vantajosamente em particular, uma proporção de comprimento para largura (razão de aspecto) de 1,4:1 a 2,2:1, como resultado do que as partículas cerâmicas podem ser mantidas em suspensão de maneira particularmente estável.

[00015] Como hidrato de alumínio dissolvido, o sol de boemita presente de acordo com a invenção no meio de dispersão compreende os compostos neutros ou iônicos das seguintes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$,

$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}), [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

[00016] De acordo com a invenção, é particularmente vantajoso que o sol de boemita apresente um pH de 1,7 a 11, preferivelmente de 4 a 10 e ainda mais preferivelmente de 5 a 8. A um pH do sol de boemita nesta faixa, podem ser mantidas suspensões coloidais muito boas das partículas cerâmicas de maneira estável, enquanto que ao mesmo tempo se obtendo uma boa capacidade de bombeamento e boa capacidade de impressão da suspensão.

[00017] Em uma realização preferida da invenção, o meio de dispersão compreende de 48 a 88% em peso do sol de boemita, de 50 a 20% em peso de álcool de baixo peso molecular, de 5 a 20% em peso de inibidor de secagem e de 2 a 12% em peso de fluidizante orgânico ou dispersante orgânico.

[00018] O meio de dispersão preferivelmente compreende metanol, etanol, propanol, isopropanol ou misturas destes como álcool de baixo peso molecular e um álcool poliídrico, um hidrocarboneto de cadeia longa ou misturas destes, por exemplo, glicerol e/ou etilenoglicol, como inibidor de secagem. Como fluidizante orgânico ou dispersante orgânico, o meio de dispersão preferivelmente contém uma preparação de polieletrólito orgânico e/ou um ácido carboxílico sintético. Como polieletrólito orgânico sintético, é dada preferência para o ácido poliacrílico e/ou ácido polimetacrílico apresentando um peso molecular médio de 4000 a 6000, com estes ácidos estando preferivelmente presentes na forma de um sal de metal alcalino ou sal de amônio. Estes polieletrólitos orgânicos sintéticos preferidos produzem uma suspensão que não

provoca espuma e, devido à presença destes fluidizantes orgânicos, pode ser aplicada prontamente de forma em camadas a um material de substrato por meio de uma impressora de jato de tinta convencional. É dada preferência particular para ácidos poliacrílicos na forma de sais de amônio que podem ser da Zschimmer & Schwarz sob os nomes Dolapix CE64, Dolapix PC75 e Dolapix ET85.

[00019] Em uma realização adicionalmente preferida, o meio de dispersão compreende de 62 a 91% em peso do sol de boemita, de 5 a 10% em peso de etanol, de 2 a 15% em peso de glicerol e/ou etilenoglicol e de 2 a 8% em peso de ácido poliacrílico e/ou ácido polimetacrílico na forma do sal de amônio.

[00020] Em uma realização vantajosa da invenção, a suspensão utilizada como líquido de impressão compreende partículas cerâmicas que compreendem Al_2O_3 puro, ZrO_2 puro, Al_2O_3 - ZrO_2 puro, Si_3N_4 puro, Al_2O_3 estabilizado com boemita, ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO e/ou CaO , Al_2O_3 - ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO e/ou CaO , Si_3N_4 estabilizado com Al_2O_3 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 e/ou óxidos de terra rara adicionais, ou misturas destes.

[00021] As cerâmicas mistas de Al_2O_3 - ZrO_2 que podem ser estabilizadas com Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO e/ou CaO preferivelmente compreendem de 30 a 70% em peso de Al_2O_3 e correspondentemente de 70 a 30% em peso de ZrO_2 . É dada preferência para um ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 o qual pode ser obtido da Tosoh, Tóquio, sob o nome TZ-3YS-E.

[00022] De acordo com a invenção, é dada preferência particular para a suspensão contendo de 60 a 70% em peso de partículas cerâmicas. Aqui, o tamanho de

partícula das partículas cerâmicas deve ser menor que a abertura dos bocais da cabeça de impressão da impressora a jato de tinta utilizada e das linhas de alimentação e é preferivelmente na região de d_{90} de 0,01 a 3 μm , mais preferivelmente de 0,5 a 1,5 μm .

[00023] É vantajoso que a suspensão das partículas cerâmicas no meio de dispersão, de acordo com a invenção, apresente um pH de 4 a 11, preferivelmente de 7 a 9, e uma viscosidade medida a 25°C e taxas de cisalhamento de $\gamma > 400$ de 5 a 25 mPas e uma viscosidade medida a taxas de cisalhamento baixas de $\gamma < 50$ de 100 a 500 mPas, uma vez que a suspensão pode nesta viscosidade ser facilmente transportada e ejetada por meio das bombas das impressoras a jato de tinta convencionais através das cabeças de impressão e bocais de impressão destas impressoras a jato de tinta convencionais.

[00024] No processo da invenção, as camadas que formam os corpos cerâmicos tridimensionais são impressas sobre um material de suporte plano, por exemplo, uma placa de grafite, uma folha de platina, uma cerâmica ou uma cerâmica vítrea apresentando uma porosidade de 0 a 10%.

[00025] Em uma realização adicional da invenção, é possível se imprimir as camadas que formam o corpo cerâmico tridimensional sobre um material de suporte, sobre o qual uma ou mais camadas, que apresentam dimensões definidas e podem ser removidas durante o endurecimento do compósito em camadas, foram previamente impressas utilizando-se uma suspensão compreendendo um material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada no meio de dispersão indicado. Isto torna possível se formar

um corpo cerâmico tridimensional que apresenta recessos, aberturas e semelhantes específicos, por meio dos quais pode ser ajustado e unido a uma contra-peça correspondente, por exemplo, a parte metálica ou mesmo uma parte cerâmica de um implante dentário no qual o corpo tridimensional produzido de acordo com a invenção seve como coroa dentária.

[00026] Em uma realização preferida da invenção, uma ou mais camadas que apresentam dimensões definidas e podem ser removidas durante o endurecimento do compósito em camada são impressas em adição ou entre as camadas impressas por meio da primeira cabeça de impressão por meio de uma segunda cabeça de impressão utilizando uma suspensão compreendendo um material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada no meio de dispersão indicado. Isto torna possível ao corpo cerâmico tridimensional que apresenta recessos, cortes, etc, nos locais desejados, de tal forma que pode, com o auxílio destes, ser ajustado à contra-peça a ser unida, ser produzido em uma única etapa de impressão.

[00027] Como material de vaporização nesta realização da invenção, é dada preferência pela utilização de um material que vaporize a uma temperatura acima de 200°C ou pirolize na presença de oxigênio a uma temperatura acima de 400°C.

[00028] Mesmo que a suspensão ou líquido de impressão utilizado no processo da invenção mostre uma tendência muito baixa das partículas cerâmicas se sedimentarem ou se aderirem aos bocais da cabeça de impressão da impressora a jato de tinta, os bocais da

cabeça de impressão são, em uma realização preferida da invenção, limpas por meio de um líquido de limpeza compreendendo água, um álcool de baixo peso molecular e/ou um álcool poliídrico depois da impressão de uma ou mais camadas. O líquido de limpeza preferivelmente compreende uma mistura de água, etanol e pelo menos um álcool poliídrico em uma proporção em peso de água:etanol:álcool poliídrico 6-10:1-4:1-3, preferivelmente 8:1:1.

[00029] A limpeza dos bocais da cabeça de impressão é vantajosamente realizada de tal forma que o líquido de limpeza penetra nos bocais e nas antecâmaras dos bocais. Esta penetração do líquido de limpeza nos bocais e antecâmaras dos bocais pode ser efetuada por meio de pressão externa elevada ou pressão sub-atmosférica no cartucho de impressão contendo a suspensão. Isto pode ser obtido, por exemplo, pela pressão interna da fase gasosa dos cartuchos de impressão sendo ajustada para um valor que é abaixo de 2 a 100 mbar (correspondendo a de 200 a 10000 Pa), preferivelmente abaixo de 2 a 25 mbar (correspondendo a de 200 a 2500 Pa), da pressão atmosférica e que é, em uma variante particularmente preferida, controlada em função do nível de enchimento da suspensão no cartucho de impressão, de tal forma que a diferença de pressão no interior do cartucho de impressão permanece constante em função do nível de enchimento da suspensão no cartucho de impressão.

[00030] Em uma realização adicional preferida da invenção, a limpeza dos bocais da cabeça de impressão é realizada por meio de um corpo que é impregnado com o líquido de limpeza e é periodicamente passado sobre a cabeça de limpeza na região dos bocais a uma pressão de

contato de 0,01 a 1 N/mm², preferivelmente de 0,02 a 0,05 N/mm². Este corpo é preferivelmente uma espuma de poro aberto ou um pano de microfibras ou mesmo uma combinação destes, isto é, por exemplo, uma espuma de poro aberto sobre a qual é esticado um pano de microfibras. Este corpo apresenta, por exemplo, um formato cilíndrico e é pressionado enquanto girado em torno de seu eixo longitudinal na pressão de contato indicada contra os bocais da cabeça de impressão e passado para além destes. Em uma realização preferida, a cabeça de impressão é deslocada para além do dispositivo de limpeza ao atingir sua posição final ou qualquer posição desejada.

[00031] Além disto, é possível se realizar a limpeza dos bocais da cabeça de impressão sob a ação de ultra-som, e esta medida pode ser combinada também com limpeza mecânica utilizando o corpo impregnado com o líquido de limpeza. A limpeza dos bocais da cabeça de impressão é preferivelmente realizada periodicamente sob a ação de ultra-som entre os ciclos de pressão no cartucho de impressão ou na cabeça de impressão.

[00032] Após a impressão, as camadas impressas são secadas a uma temperatura de 65°C a 105°C, com cada camada individual sendo preferivelmente secada depois da aplicação. Isto é preferivelmente efetuado em cada camada impressa individual sendo secada na região de impressão da impressora a jato de tinta por aquecimento a uma temperatura na faixa de 65°C a 105°C, preferivelmente de 68°C a 85°C, se apropriado utilizando-se um ventilador, com aplicação de pressão reduzida ou com fluxo de convecção para remover o vapor do líquido. A secagem destas camadas

pode ser também efetuada por irradiação com uma lâmpada de halogênio, uma lâmpada infravermelha, por meio de radiação iônica, radiação a laser ou utilizando-se elementos de aquecimento dispostos na região de impressão.

[00033] A impressão das suspensões é conduzida de tal forma que as camadas individuais do material cerâmico após a secagem apresenta uma espessura de 1 μm a 30 μm , preferivelmente de 0,05 μm a 10 μm , e quaisquer camadas individuais do material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada sobre o qual foram impressas apresentam uma espessura de 0,05 μm a 5 μm .

[00034] Após a secagem da última camada, o compósito em camada seco obtido desta forma é endurecido por sinterização do material cerâmico, com preferência sendo dada para o armazenamento do compósito em camada obtido depois da impressão, se apropriado, a uma temperatura elevada em um forno de secagem, por exemplo, a uma temperatura de cerca de 80°C. O endurecimento do compósito em camada resultante do material cerâmico para formar o corpo cerâmico tridimensional é preferivelmente efetuado por sinterização a uma temperatura de 800°C a 1500°C. A sinterização é preferivelmente conduzida a uma densidade sinterizada de 100% da densidade teórica, preferivelmente até 98% desta densidade.

[00035] Foi determinado que a utilização do processo da invenção torna possível a produção, com alta precisão dimensional, de corpos cerâmicos tridimensionais que não apresentam qualquer rachadura de secagem, não mostram qualquer separação das camadas individuais e são excepcionalmente adequados para a produção de próteses

cerâmicas médicas.

[00036] O processo da invenção é, desta forma, direcionado, em particular, para a produção de próteses cerâmicas médicas, em particular próteses na região do corpo, membros e cabeça, face, cavidade oral, implantes dentários, obturações dentárias, coroas dentárias e pontes dentárias.

[00037] A invenção provê adicionalmente um aparelho para a realização do processo, o qual é caracterizado por uma impressora a jato de tinta controlada por computador convencional que contém um suporte para o material de suporte, que pode ser deslocada verticalmente na direção z, pode ser rebaixada por uma altura de camada a cada vez sob o controle do computador e pode ser deslocada na direção y e, se apropriado, na direção x (a direção do movimento da cabeça de impressão), um dispositivo de secagem na região de impressão e um sistema de limpeza para os bocais da cabeça de impressão.

[00038] A impressora a jato de tinta é preferivelmente uma impressora do tipo "drop-on-demand" comercial que pode ser obtida, por exemplo, Hewlett Packard Company, que foi modificada pela instalação de um dispositivo de secagem na região de impressão e um sistema de limpeza para os bocais da cabeça de impressão. O sistema de limpeza deste aparelho preferivelmente compreende um corpo que pode ser impregnado com o líquido de limpeza e pode ser posto em contato com os bocais da cabeça de impressão sob pressão na etapa de limpeza. O corpo que pode ser impregnado com o líquido de limpeza preferivelmente apresenta a forma de um cilindro de uma

espuma de poro aberto sobre o qual os bocais de impressão da cabeça de impressão são passados sob pressão em contato de limpeza durante a etapa de limpeza. O cilindro de espuma pode preferivelmente ser girado em torno de seu eixo longitudinal e mergulhar no líquido de limpeza em seu lado voltado contra a cabeça de impressão. É vantajoso aqui que o eixo do cilindro de espuma corra paralelo à direção de impressão da impressora a jato de tinta, isto é, a direção do deslocamento da cabeça de impressão (direção x) ou perpendicular a esta (direção y).

[00039] Em uma realização preferida do aparelho da invenção, é provido um tambor de limpeza para remover o excesso de líquido de limpeza entre o ponto em que o cilindro de espuma sai do líquido de limpeza e o ponto no qual entra em contato com a cabeça de impressão da impressora a jato de tinta.

[00040] Além disto, o sistema de limpeza do aparelho da invenção pode compreender um banho ultra-sônico contendo o líquido de limpeza no qual os bocais de impressão da cabeça de impressão podem ser baixados. O banho ultra-sônico desta realização é preferivelmente localizado na região da posição de estacionamento da cabeça de impressão.

[00041] Quando o processo da invenção é realizado na prática, o formato preciso do corpo cerâmico tridimensional a ser produzido é primeiramente gerado em um computador, por exemplo, por escanerização de um modelo. Por exemplo, os dados requeridos para o corpo formatado a ser formado podem ser estabelecidos em um computador comercial por meio de um software tal como Microsoft WORD.

As dimensões x e y do corpo tridimensional futuro são dadas pela representação bidimensional do objeto estabelecida neste documento do WORD na forma de camadas individuais a serem impressas. A tridimensionalidade do corpo formatado é produzida pela impressão repetida das camadas individuais apresentando as dimensões apropriadas.

[00042] Os cartuchos de impressão são subseqüentemente cheios com a suspensão a ser impressa, após o que a cabeça de impressão é deslocada de acordo com o programa de controle sobre o material de suporte e a suspensão é impressa no formato desejado na forma de uma camada. Esta camada é subseqüentemente secada antes da aplicação da próxima camada. Estas medidas são mantidas enquanto que ao mesmo tempo o suporte do material de suporte é abaixado em uma altura de camada por vez até que o corpo cerâmico tridimensional fresco tenha sido produzido. Este corpo formatado é subseqüentemente, se apropriado após o armazenamento a 80°C no forme de secagem, sinterizado na temperatura requerida para a completa sinterização do material cerâmico e produz o corpo cerâmico tridimensional desejado com alta precisão de superfície e alta qualidade de superfície.

[00043] Este modo operacional de acordo com a invenção torna possível facilmente se imprimir mais de 10000 ciclos de impressão, isto é, mais de 10000 camadas apresentando o formato bidimensional desejado, sem que os bocais da impressora se tornem bloqueados.

[00044] Os exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção.

[00045] Para se produzir o sol de boemita

utilizado no meio de dispersão de acordo com a invenção, 700 ml de água são levados a pH 2 por adição de ácido nítrico com 65% de potência. A mistura é aquecida para 80°C e são adicionados 2,1 g de boemita (Dispersal P2, da Sasol, Hamburgo) e a mistura é posta sob agitação por 10 minutos. A mistura é deixada resfriar para a temperatura ambiente, é adicionada amônia com 25% de potência para um pH de 8,5 e o sol aquoso de boemita obtido é armazenado em um frasco de polietileno.

[00046] De maneira a se produzir a dispersão de impressão real, 150 g do sol de boemita produzido como descrito acima são misturados com 30 g de glicerol com 85% de potência, 4,5 g de um poliacrilato de amônio (Dolapix CE64, da Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) e 11 g de um poliacrilato de amônio (Dolapix PC75, da Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) são adicionados e a mistura é posta sob agitação por 30 segundos. Subseqüentemente são adicionados 450 g de dióxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio (TZ-3YS-E da Tosoh, Tóquio) e a mistura é misturada em um aparelho de dispersão (Ultra-Turrax T25 Basic, IKA-Werke, Staufen) provido em a cabeça de dispersão apropriada (S25N-10G, IKA-Werke, Staufen) a de 6500 a 13500 min⁻¹ por minuto, com 25 g de etanol sendo adicionados durante a mistura. A mistura é subseqüentemente dispersa a 24000 min⁻¹ por mais 2 minutos e a suspensão obtida é introduzida em um cartucho de impressora vazio.

[00047] De maneira a se produzir uma suspensão para a impressão de camadas que são removidas durante o endurecimento do compósito em camada, são adicionadas 85 g de água destilada são colocados em um frasco de polietileno

de 250 ml e 8,5 g de glicerol e 2,5 g de poliacrilato de amônio (Dolapix ET85, Zschimmer & Schwarz, Lahnstein). São então adicionados 1,5 g de polietilenoglicol 400, 34 g de etanol e 38,5 g de negro de fumo (Arosperse 15, Degussa, Frankfurt). São adicionados 200-250 g de meio de moagem de Al_2O_3 apresentando um diâmetro de 5 mm e o material é homogeneizado em tambores por 40-45 horas. O meio de moagem é então removido e a suspensão obtida é introduzida em um cartucho de impressora vazio.

[00048] Um corpo tridimensional que forma o recesso precisamente dimensionado no corpo cerâmico tridimensional que, em última análise, deve ser produzido, é primeiramente impresso sobre um material de suporte compreendendo uma placa de grafite utilizando-se a segunda suspensão mencionada acima. Isto é conduzido utilizando-se uma impressora a jato de tinta do tipo drop-on-demand, a qual foi modificada de forma a tornar possível o abaixamento controlado por computador da mesa de impressão na direção z, de tal forma a se obter uma construção em camadas do corpo cerâmico tridimensional. Os cartuchos de impressora contendo as suspensões de impressão indicadas são instalados e a impressora a jato de tinta é operada da forma usual, com a cabeça de impressão sendo deslocada da forma usual sob controle do computador na direção x sobre o material de suporte que é deslocado na direção y pelo controle da impressora. A precisão de posicionamento neste segundo modo operacional é de 20 μm .

[00049] Cada camada aplicada é subseqüentemente secada por meio de uma lâmpada de halogênio, cuja luz é focalizada na região de impressão por meio de lentes óticas

convexas. Ao mesmo tempo, um ventilador sobre o substrato produz convecção e, desta forma, acelera a secagem. Durante este procedimento, a temperatura do material de suporte e as camadas aplicadas são mantidos abaixo de 130°C, preferivelmente a cerca de 80°C. Após a construção do corpo tridimensional do material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada, o cartucho de impressora é substituído por um cartucho de impressora contendo a primeira suspensão que contém as partículas cerâmicas de dióxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio e um segundo corpo tridimensional baseado nas partículas cerâmicas e apresentando o formato desejado é impresso em camadas da mesma maneira sobre o primeiro corpo tridimensional, com as camadas cada uma sendo secada da maneira indicada.

[00050] Após a manufatura do corpo tridimensional, este é secado brevemente a uma temperatura de cerca de 80°C em um forno de secagem e então aquecido para uma temperatura de cerca de 400°C na presença de oxigênio de maneira a vaporizar ou pirolizar os componentes orgânicos ainda presentes. O corpo tridimensional resultante apresentando o recesso correspondendo ao primeiro corpo tridimensional baseado no material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada é então sinterizado a uma temperatura de 1400°C para formar o corpo cerâmico tridimensional apresentando alta precisão dimensional e alta qualidade de superfície.

[00051] Este corpo cerâmico formatado apresenta uma densidade de cerca de 98% da densidade sinterizada teórica, não mostra rachaduras, apresenta uma resistência

flexural alta e é, desta forma, altamente adequado como prótese cerâmica médica, por exemplo, como coroa dentária ou implante dentário.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de corpos cerâmicos tridimensionais por impressão em camadas de uma suspensão compreendendo os constituintes requeridos para a formação de corpos cerâmicos formatados por meio de uma impressora a jato de tinta no formato tridimensional desejado sobre um material de suporte, secagem e endurecimento do compósito em camada formado, **caracterizado** pelo fato da impressão ser efetuada utilizando-se uma suspensão compreendendo de 50 a 80% em peso de partículas cerâmicas em um meio de dispersão compreendendo sol aquoso de boemita, pelo menos um álcool de baixo peso molecular, pelo menos um inibidor de secagem e pelo menos um fluidizante orgânico.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do sol de boemita apresentar um conteúdo de sólidos de 0,0001 a 2% em peso, preferivelmente de 0,001 a 1% em peso, mais preferivelmente de 0,01 a 0,5% em peso.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato do sol de boemita compreender partículas nanocristalinas de boemita e hidrato de alumínio dissolvido.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato das partículas nanocristalinas de boemita apresentarem um tamanho de partícula de 3 a 20 nm, preferivelmente de 4 a 5 nm.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato das

partículas nanocristalinas de boemita apresentarem uma razão de comprimento para largura de 1,4:1 a 2,2:1.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato do sol de boemita conter $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e/ou íons de Al_{13} como hidrato de alumínio dissolvido.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato do sol de boemita apresentar um pH de 1,7 a 11.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato do meio de dispersão compreender de 48 a 88% em peso do sol de boemita, de 5 a 20% em peso de álcool de baixo peso molecular, de 5 a 20% em peso de inibidores de secagem e de 2 a 12% em peso de fluidizantes orgânicos.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato do meio de dispersão conter metanol, etanol, propanol, isopropanol ou misturas destes como álcool de baixo peso molecular, um álcool poliídrico, um hidrocarboneto de cadeia longa ou misturas destes como inibidor de secagem e um polieletrólito orgânico sintético e/ou uma preparação de ácido carboxílico como fluidizante orgânico.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato do meio de dispersão conter glicerol e/ou etilenoglicol como álcool poliídrico.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato do meio de dispersão conter ácido poliacrílico e/ou ácido polimetacrílico apresentando

um peso molecular médio de 4000 a 6000, preferivelmente na forma de um sal de metal alcalino ou sal de amônio, como polieletrólito orgânico sintético.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato do meio de dispersão compreender de 62 a 91% em peso do sol de boemita, de 5 a 15% em peso de etanol, de 2 a 15% em peso de glicerol e/ou etilenoglicol e de 2 a 8% em peso de fluidizantes orgânicos.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato das partículas cerâmicas compreenderem Al_2O_3 puro, ZrO_2 puro, Al_2O_3 - ZrO_2 puro, Si_3N_4 puro, Al_2O_3 estabilizado com boemita, ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO e/ou CaO , Al_2O_3 - ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO e/ou CaO , Si_3N_4 estabilizado com Al_2O_3 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 e/ou óxidos de terras raras adicionais, ou misturas destes.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da cerâmica mista de Al_2O_3 - ZrO_2 que pode ser estabilizada com Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , MgO e/ou CaO compreender de 30 a 70% em peso de Al_2O_3 e correspondentemente de 70 a 30% em peso de ZrO_2 .

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado** pelo fato das partículas cerâmicas estarem presentes em uma quantidade de 60 a 70% em peso na suspensão.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, **caracterizado** pelo fato do tamanho de partícula das partículas cerâmicas ser menor que a abertura dos bocais da cabeça de impressão e das linhas de

alimentação e ficar na região de um d_{90} de 0,01 to 3 μm .

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato da suspensão apresentar um pH de 4 a 11, preferivelmente de 7 a 9, e uma viscosidade a 25°C de 5 a 25 mPas a taxas de cisalhamento de $\gamma > 400$ e de 100 a 500 mPas a taxas de cisalhamento baixas de $\gamma < 50$.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato das camadas serem impressas sobre um material de suporte plano.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato das camadas serem impressas sobre uma placa de grafite, uma folha de platina, uma cerâmica ou uma cerâmica vítrea apresentando uma porosidade aberta de 0 a 10% como material de suporte.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato das camadas serem impressas sobre um material de suporte sobre o qual uma ou mais camadas que apresentam dimensões definidas e que podem ser removidas durante o endurecimento do compósito em camada foram previamente impressas utilizando-se uma suspensão compreendendo um material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada no meio de dispersão indicado.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de uma ou mais camadas que apresentam dimensões definidas e podem ser removidas durante o endurecimento do compósito em camada serem impressas entre ou em adição às camadas impressas por meio da primeira cabeça de impressão por meio

de uma segunda cabeça de impressão utilizando uma suspensão compreendendo um material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada no meio de dispersão indicado.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 20 ou 21, **caracterizado** pelo fato de um material que vaporiza a uma temperatura acima de 200°C ou piroliza na presença de oxigênio a uma temperatura acima de 400°C ser utilizado como material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato dos bocais da cabeça de impressão serem limpos por meio de um líquido de limpeza compreendendo água, um álcool de baixo peso molecular e um álcool poliídrico após a impressão de uma ou mais camadas.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato de ser utilizada uma mistura de água, etanol e pelo menos um álcool poliídrico em uma proporção em peso de água:etanol:álcool poliídrico de (6-10):(1-4):(1-3), preferivelmente 8:1:1, como líquido de limpeza.

25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato da limpeza dos bocais da cabeça de impressão ser conduzida de tal forma que o líquido de limpeza penetra nos bocais e nas antecâmaras dos bocais.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato da penetração do líquido de limpeza nos bocais e antecâmaras dos bocais ser efetuada

sob pressão externa crescente ou pressão sub-atmosférica no cartucho de pressão contendo a suspensão.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato da limpeza dos bocais da cabeça de impressão ser efetuada por meio de um corpo que é impregnado com o líquido de limpeza e é periodicamente passado sobre a cabeça de impressão na região dos bocais a uma pressão de contato de 0,01 a 1 N/mm², preferivelmente de 0,02 a 0,05 N/mm².

28. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato da limpeza dos bocais da cabeça de impressão ser conduzida sob a ação de ultra-som.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado** pelo fato da limpeza dos bocais da cabeça de impressão ser conduzida periodicamente sob a ação de ultra-som entre os ciclos de impressão no cartucho de impressão ou na cabeça de impressão.

30. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato das camadas impressas serem secadas a uma temperatura de 65 a 105°C.

31. Processo, de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** pelo fato de cada camada individual ser secada após a impressão.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de cada camada individual impressa ser secada na região de impressão da impressora a jato de tinta por aquecimento para uma temperatura na faixa de 65 a 105°C, preferivelmente de 68°C a 85°C, se

apropriado utilizando-se um ventilador, aplicação de uma pressão reduzida ou fluxo de convecção para remover o vapor do líquido.

33. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do aquecimento ser efetuado por irradiação com uma lâmpada de halogênio, uma lâmpada infravermelha, radiação iônica, radiação laser ou utilizando-se elementos de aquecimento localizados na região de impressão.

34. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato das camadas impressas individuais do material cerâmico apresentarem uma espessura de 1 μm a 30 μm , preferivelmente de 0,05 μm a 10 μm , após a secagem das camadas impressas individuais do material que vaporiza durante o endurecimento do compósito em camada apresentar uma espessura de 0,05 μm a 5 μm .

35. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato do endurecimento do compósito em camada seco ser, se apropriado depois do armazenamento a cerca de 80°C em um forno de secagem, efetuado por sinterização do material cerâmico.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 35, **caracterizado** pelo fato da sinterização ser conduzida a uma temperatura de 800°C a 1500°C.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 35 ou 36, **caracterizado** pelo fato da sinterização ser conduzida a uma densidade sinterizada de 100% da densidade teórica, preferivelmente até 98% desta densidade.

38. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de próteses cerâmicas médicas, em particular próteses na região do corpo, membros e cabeça, cabeça, face, cavidade oral, implantes dentários, obturações dentárias, coroas dentárias e pontes dentárias serem produzidas como corpos cerâmicos tridimensionais.