

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 607 695

②1 N° d'enregistrement national : **87 16585**

⑤1 Int Cl⁴ : A 61 C 13/20; B 22 C 1/08.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 30 novembre 1987.

③0 Priorité : JP, 3 décembre 1986, n° 286747/1986.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 10 juin 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *G-C Dental Industrial Corp., société de
droit japonais. — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Hiroshi Kamohara; Shohei Hayashi; No-
bukazu Ohi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Malémont.

⑤4 Matières résistant à la chaleur pour moulages dentaires, par le procédé de coulée de précision.

⑤7 Cette matière pour moulages dentaires comprend un mé-
lange d'au moins une substance réfractaire choisie parmi l'alu-
mine, la zircone, le clinker de magnésie, le quartz, la cristoba-
lite et le quartz fondu, avec ou bien un mélange de phosphate
soluble avec de l'oxyde de magnésium, ou bien du gypse semi-
hydraté, qui jouent le rôle de liant. Le matériau réfractaire de
l'invention contient en outre, 0,5 à 5 parties en poids d'amidon
brut (amidon natif) et 0,1 à 50 parties en poids d'au moins un
élément choisi dans le groupe constitué par les carbures,
nitrures, borures, siliciures et sulfures de métaux de transition
des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, qui
sont ajoutés à titre d'agents d'expansion à 100 parties du
mélange susmentionné. Le matériau réfractaire de la présente
invention peut encore contenir 0,1 à 1 partie d'amidon soluble.

FR 2 607 695 - A1

D

MATIERES RESISTANT A LA CHALEUR POUR MOULAGES DENTAIRES.
PAR LE PROCEDE DE COULEE DE PRECISION

La présente invention se rapporte à une matière résistante à la chaleur pour moulages dentaires, qui est
5 utilisée comme matière formant le moule dans la préparation de prothèses dentaires métalliques, telles que couronnes, inlays et bridges, par le procédé de coulée de précision. Dans la suite de la description, on utilisera, pour désigner de telles matières, l'expression plus concise "matière
10 résistante à la chaleur".

Jusqu'à maintenant, les prothèses dentaires métalliques étaient obtenues par le procédé de coulée de précision en cire perdue, qui assure une excellente
15 précision dimensionnelle. Les matières résistant à la chaleur, utilisées comme matières de moule dans ce cas, sont, de façon générale, classées en matières à base de gypse, utilisées avec des alliages présentant un point de fusion relativement bas, tels que les alliages d'or, les alliages d'argent et les alliages or-argent-palladium, et
20 les matières à base de phosphate, utilisées avec des alliages présentant un point de fusion relativement élevé, tels que les alliages à base de Ni-Cr et des alliages à base de métaux nobles pour les matières transformées en porcelaine par fusion. Cependant, de telles matières résistant à la chaleur
25 présentent les problèmes suivants :

- (1) les matières résistant à la chaleur classiques compensent le retrait ou la contraction à la coulée, des métaux, par la combinaison d'une dilatation par solidification (comprenant une dilatation hygroscopique)
30 avec une dilatation thermique. Cependant, une partie de la dilatation par solidification a lieu de façon suffisamment inégale pour déformer le modèle de cire, conduisant à la déformation du moulage résultant.
- (2) La dilatation thermique du quartz ou de la cristobalite, qui sont utilisés comme matières réfractaires
35 dans les matières résistant à la chaleur classiques

dépend de la température de chauffage et elle est réversible. Ainsi, lorsqu'un certain temps s'écoule avant que la coulée ne soit effectuée dans les matières résistant à la chaleur chauffées dans un four

5 électrique au moyen d'une machine de coulée, les matières résistant à la chaleur sont refroidies jusqu'à une température bien inférieure à 700°C, à laquelle a lieu l'élimination de la cire par combustion, jusqu'à ce

10 que la coulée ait lieu réellement. Dans l'intervalle, la quantité de dilatation thermique tend à diminuer. En particulier, lorsque le moule est refroidi jusqu'à environ 300 à 400°C, après l'élimination de la cire par com-

15 bustion à 700°C, comme c'est le cas avec la coulée des alliages présentant un point de fusion d'environ 500 à 700°C, tels que les alliages d'argent ou les alliages d'argent-indium, des moulages présentant une précision d'ajustement appropriée ne sont pas obtenus en raison d'une dilatation thermique insuffisante.

(3) Une grande quantité de cristobalite est incorporée dans

20 les matières réfractaires classiques de façon à obtenir une dilatation thermique. Cependant, étant donné qu'une telle dilatation thermique se produit rapidement dans la région des températures de transformation de phase, les moules utilisés deviennent sensibles au

25 fendillement. Il en résulte qu'un fendillement a souvent lieu dans les moulages. Ceci devient remarquable en particulier lorsque la vitesse de chauffage des moules est élevée dans la région des températures de transformation de phase.

30 (4) Dans le but d'améliorer la reproductibilité de l'état de surface du modèle de cire, il est nécessaire que les particules réfractaires soient amincies de façon à améliorer la résistance à la chaleur et la surface des moulages. Cependant, ceci donne lieu à une diminution

35 de la perméabilité à l'air des matières résistant à la chaleur, qui conduit souvent à des défauts de moulage

tels qu'une insuffisance de moulage. La capacité d'écoulement des matières résistant à la chaleur chute également, à l'état de bouillie, de telle sorte qu'il se présente des difficultés dans la manipulation pour le moulage
5 autour du modèle de cire. Pour ces raisons, il est impossible d'amincir les particules de matière réfractaire jusqu'à une valeur inférieure à une certaine dimension de particule.

(5) Du gypse semi-hydraté est utilisé comme liant, lors de
10 la coulée d'alliages présentant un point de fusion relativement élevé, tels que les alliages à base de Ni-Cr ou les alliages à base de métaux nobles pour les matières transformées en porcelaine par fusion. Cependant, étant donné qu'un tel gypse semi-hydraté tend à se décomposer
15 thermiquement et à se déposer à la surface du moulage, il est nécessaire de retirer le gypse semi-hydraté déposé, au moyen d'un dispositif de décapage au jet de sable, etc.

(6) Pour empêcher la surface des matières résistant à la
20 chaleur de devenir rugueuse par suite d'une évaporation rapide de la teneur en humidité dans le moule après le moulage du modèle de cire, les moules doivent être séchés à 100°C ou au-dessous. Cependant, avec les matières résistant à la chaleur classiques, il faut
25 beaucoup de temps pour le séchage, étant donné que la vitesse d'augmentation de la température dans les moules est faible par suite de leur conductivité thermique médiocre.

Compte tenu de ce qui vient d'être exposé, les
30 présents inventeurs ont déjà proposé, dans la Demande de Brevet Japonais n° 59-138942, une matière résistant à la chaleur pour moulages dentaires, obtenue par addition d'amidon brut (amidon natif), avec ou sans amidon soluble, à un mélange de gypse semi-hydraté avec du quartz et/ou de la cristobalite. Comme cela a été décrit dans ce document, une telle
35 matière résistant à la chaleur se dilate de façon uniforme

au moyen d'une dilatation thermique seule pour compenser la contraction à la coulée des métaux, permet aux particules de matière réfractaire d'être divisées finement sans diminution de leur perméabilité à l'air, et présente, à l'état de
5 bouillie, une capacité d'écoulement appropriée.

Il est admis que la matière résistant à la chaleur décrite dans la Demande de Brevet Japonais n° 59-138942 se dilate de façon uniforme seulement au moyen d'une dilatation thermique mettant en jeu la dilatation thermique de l'amidon
10 brut (amidon natif) et la dilatation thermique du quartz et de la cristobalite par transformation de phase, de façon à compenser la contraction à la coulée des métaux, qu'elle permet aux particules réfractaires d'être amincies sans diminution de leur perméabilité à l'air, et qu'elle
15 présente, à l'état de bouillie, une aptitude à l'écoulement suffisante. Cependant, elle laisse encore beaucoup à désirer:

- (1) Insuffisance du degré de dilatation thermique, lors du refroidissement de la matière résistant à la chaleur dans la coulée des alliages d'argent, par
20 exemple.
- (2) Survenue de fendillements dans la matière résistant à la chaleur, lors du chauffage de celle-ci dans le but d'éliminer la cire par combustion.
- (3) Dépôt de la matière résistant à la chaleur sur la
25 surface du moulage, lors de la coulée d'un alliage présentant un point de fusion élevé ; et
- (4) Séchage du moule sur une période de temps prolongée.

L'insuffisance du degré de dilatation thermique de la matière résistant à la chaleur de la
30 technique antérieure et le fendillement qui se produit dans celle-ci sont considérés comme étant dus au fait que la matière résistant à la chaleur de la technique antérieure (Demande de Brevet Japonais n° 59-138942) se dilate thermiquement au moyen de la combinaison de la dilatation de
35 l'amidon brut (amidon natif) avec la dilatation par transformation de phase du quartz ou de la cristobalite.

Dans la Demande de Brevet Japonais n° 59-138942, aucune importance n'est attachée au dépôt de la matière résistant à la chaleur sur la surface du moulage ni au séchage prolongé du moule utilisé.

5 Pour améliorer la matière résistant à la chaleur dentaire décrite dans la Demande de Brevet Japonais n° 59-138942, les présents inventeurs ont réalisé des études dans le but de développer une matière résistant à la chaleur pour moulages dentaires, qui présente la totalité des
10 propriétés suivantes :

- (1) Un degré de dilatation suffisant pour compenser le retrait à la coulée de métaux doit être obtenu au moyen d'une dilatation thermique uniforme.
- (2) Le degré de dilatation thermique ne doit pas être
15 réduit à un niveau insuffisant, même lorsque la matière résistant à la chaleur est refroidie.
- (3) Il ne doit pas se produire de fendillement dans la matière résistant à la chaleur au moment du chauffage pour l'élimination de la cire par combustion.
- (4) La matière résistant à la chaleur doit présenter une
20 excellente perméabilité à l'air, et elle doit présenter une résistance à la chaleur suffisante.
- (5) La matière résistant à la chaleur doit présenter une aptitude à l'écoulement satisfaisante à l'état de
25 bouillie.
- (6) La matière résistant à la chaleur ne doit pas se déposer sur la surface du moulage ; et
- (7) le temps de séchage du moule doit être raccourci.

Conformément à la présente invention, le but ci-dessus est atteint par la proposition d'une matière
30 résistant à la chaleur pour moulages dentaires, par le procédé de coulée de précision, comprenant un mélange d'au moins une matière réfractaire choisie dans le groupe constitué par l'alumine, la zircone, le clinker de magnésie,
35 le quartz, la cristobalite et le quartz fondu, avec, ou bien un mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de

magnésium, ou bien du gypse semi-hydraté, qui jouent le rôle de liant, dans lequel de l'amidon brut (amidon natif) et au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures, pulvé-
5 lents, de métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique et, facultativement, de l'amidon soluble, sont ajoutés en tant qu'agents d'expansion audit mélange.

Le dessin ci-joint présente les courbes d'expansion thermique des Exemples 1 et 2 conformes à la présente
10 invention et des Exemples Comparatifs 1, 2 et 6 conformes à la technique antérieure.

Comme agent d'expansion, usage doit être fait d'amidon brut (amidon natif) et d'au moins un élément, sous
15 forme pulvérulente, choisi dans le groupe constitué par les carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures de métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique. L'amidon brut (amidon natif) gonfle tout d'abord à une température d'environ 75 à 110°C
20 pour réaliser la dilatation thermique de la matière résistant à la chaleur, et les carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique sont ensuite oxydés à une température de 400 à 700°C en les oxydes
25 correspondants, pour réaliser la dilatation thermique de la matière résistant à la chaleur. Etant donné qu'une telle dilatation thermique est irréversible, le degré de dilatation thermique à 700°C peut être maintenue, même lorsque la matière résistant à la chaleur est chauffée à
30 700°C et qu'elle est ensuite refroidie jusqu'à environ 300 à 400°C, de façon à couler un alliage d'argent, par exemple. Il est entendu qu'alors que les métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique présentent des effets analogues, leurs poudres sont si
35 chimiquement actives qu'elles sont instables même à la température de départ et que, de ce fait, elles ne

conviennent pas dans la pratique. Durant le chauffage, la dilatation thermique de la matière résistant à la chaleur a lieu à une température d'environ 75-110°C et à une température d'environ 400 à 700°C selon un mode en deux étapes, étant donné que la dilatation thermique pour compenser la contraction à la coulée des métaux est atteinte par la dilatation de l'amidon brut (amidon natif) et la dilatation par oxydation des carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, sans recourir à la dilatation thermique du quartz et de la cristobalite par transformation de phase. En outre, en raison du fait que les zones de température de dilatation thermique des deux agents d'expansion ne sont pas proches l'une de l'autre, la matière résistant à la chaleur se dilate relativement doucement jusqu'au degré de dilatation nécessaire pour compenser la contraction à la coulée des métaux dentaires. Il est de ce fait improbable que le moule puisse se fendiller, ou que le moulage puisse présenter des bavures.

Les carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI, contenus dans les matières résistant à la chaleur, sont convertis en les oxydes stables correspondants présentant un point de fusion élevé par oxydation, et ils sont efficaces pour réduire le dépôt, lors de la cuisson, des matières résistant à la chaleur, étant donné que de tels oxydes ne subissent pas de décomposition thermique, même lors de la coulée d'un alliage présentant un point de fusion relativement élevé. Ainsi, les matières résistant à la chaleur selon l'invention présentent une dilatation thermique qui se produit de façon uniforme et possèdent les avantages précités sans faire usage d'une dilatation par solidification non uniforme (y compris une dilatation hygroscopique), telle qu'expérimentée dans la technique antérieure. En outre, étant donné que les composés des métaux de transition précités des Groupes IV, V et VI de la Classification

Périodique sont extrêmement stables aux alentours de 100°C et qu'ils présentent une conductivité thermique tout à fait excellente, la conductivité thermique du moule est améliorée par leur addition aux matières résistant à la
5 chaleur, d'où il résulte que le temps de séchage du moule peut être réduit.

Par ailleurs, lorsque la matière résistant à la chaleur selon la présente invention est chauffée à la température de bague qui est appliquée au moment de la coulée, après l'élimination de la cire par combustion, l'amidon brut (amidon natif) qu'elle contient est complètement éliminé par
10 combustion. En conséquence, étant donné que des vides très fins sont laissés dans la partie de la matière résistant à la chaleur occupée par l'amidon brut (amidon natif), la perméabilité à l'air de la matière résistant à la chaleur
15 est encore améliorée, même lorsque les particules réfractaires sont amincies. De ce fait, étant donné que les particules de matière réfractaire peuvent être amincies, il y a une augmentation de la proportion de particules de
20 matière réfractaire sur la surface du modèle de cire. Ainsi, les matières résistant à la chaleur de la présente invention peuvent être utilisées avec une large gamme d'alliages allant des alliages d'argent, d'or et d'or-argent-palladium, présentant un point de fusion relativement bas, jusqu'aux
25 alliages à base de nickel-chrome de point de fusion élevé, aux alliages à base de métaux nobles à point de fusion élevé et aux alliages à base de métaux quasi-nobles de point de fusion élevé. Comme cela a été mentionné ci-dessus, les agents d'expansion incorporés dans les matières résistant à
30 la chaleur de l'invention présentent divers avantages. Cependant, l'addition, en une petite quantité, d'amidon soluble améliore l'aptitude à l'écoulement des matières résistant à la chaleur se trouvant à l'état de bouillie, et améliore la manipulation de moulage autour du modèle de
35 cire. L'amidon brut (amidon natif), utilisé selon la présente invention, est un amidon non modifié, et un amidon modifié, tel que la

dextrine, ne produit pas d'effet de dilatation thermique. L'amidon brut (amidon natif), utilisé dans la présente invention, comprend, par exemple, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de maïs, l'amidon de blé, l'amidon de riz, l'amidon de patate douce et l'amidon de manioc, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélanges. Cependant, une préférence particulière est donnée à l'amidon de pomme de terre.

Sont utilisables comme carbures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, des carbures pulvérulents de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène et tungstène, à titre d'exemples.

Sont utilisables comme nitrures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, les nitrures pulvérulents de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène et tungstène, etc. à titre d'exemples.

Sont utilisables comme borures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, les borures pulvérulents de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène et tungstène, etc., à titre d'exemples.

Sont utilisables comme siliciures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, les siliciures pulvérulents de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène et tungstène, etc., à titre d'exemples.

Sont utilisables comme sulfures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, les sulfures pulvérulents de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène et tungstène, etc., à titre d'exemples.

Les amidons solubles, traités par des acides minéraux ou des agents oxydants, tels que l'hyperchlorite de soude et le chlorure de chaux sans provoquer de gélification de l'amidon brut (amidon natif) peuvent être utilisés seuls

ou en mélanges. Cependant, une préférence particulière est donnée à l'amidon soluble traité par l'hyperchlorite de soude.

Les matières réfractaires utilisées pour les
5 matières résistant à la chaleur de la présente invention
peuvent être au moins l'une choisie dans le groupe constitué
par les matières premières pour matières réfractaires
usuelles, c'est-à-dire, l'alumine, la zircone, le clinker de
magnésie, le quartz, la cristobalite et le quartz fondu, et
10 elles confèrent des propriétés réfractaires aux matières
résistant à la chaleur. Etant donné que la dilatation
thermique du quartz et de la cristobalite est essentielle
pour les matières résistant à la chaleur classiques et la
matière résistant à la chaleur décrite dans la Demande de
15 Brevet Japonais n° 59-138942, les matières réfractaires à
utiliser sont exclusivement limitées au quartz et à la
cristobalite. Cependant, conformément à la présente
invention, étant donné que la dilatation thermique des
matières résistant à la chaleur a lieu à travers la dilata-
20 tion thermique à la fois de l'amidon brut (amidon natif) et
des carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures
susmentionnés des métaux de transition des Groupes IV, V et
VI de la Classification Périodique, toute matière réfrac-
taire possédant une résistance à la chaleur peut être
25 utilisée indépendamment du degré de dilatation
thermique. De façon plus spécifique, utilisation peut
être faite non seulement du quartz et de la cristobalite,
mais également de l'alumine, de la zircone, du clinker de
magnésie, du quartz fondu et similaires. Parmi ces matières
30 réfractaires, l'alumine, la zircone, le clinker de magnésie
et le quartz fondu sont avantageux par le fait qu'ils
améliorent la résistance à la chaleur des moules utilisés,
en raison du fait qu'ils résistent à la chaleur jusqu'à des
températures élevées.

35 Sont utilisables à titre de liant, ou bien un
mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de magnésium,

ou bien le gypse semi-hydraté, comme utilisé jusqu'à
présent dans la technique antérieure. Dans la Demande de
Brevet Japonais n° 59-138942, le liant est exclusivement
limité au gypse semi-hydraté, pour la raison que, lorsque
5 le mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de
magnésium est utilisé comme liant, la quantité d'amidon brut
(amidon natif), utilisé comme le seul agent d'expansion,
doit être supérieure à la quantité requise dans le cas où le
gypse semi-hydraté est utilisé comme liant, de façon à
10 atteindre la dilatation thermique prédéterminée, avec le
résultat que la surface du moulage devient rugueuse.
Cependant, dans la présente invention, étant donné que la
dilatation thermique de la matière résistant à la chaleur
est atteinte à travers la dilatation thermique à la fois de
15 l'amidon brut (amidon natif) et des composés susmentionnés
des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la
Classification Périodique, il n'est pas nécessaire d'utili-
ser une quantité plus grande d'amidon naturel, de telle
sorte qu'il est très peu probable que le mélange devienne
20 rugueux en surface. Ceci rend possible l'utilisation, comme
liant, non seulement du gypse semi-hydraté, mais encore du
mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de magnésium.
Le mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de
magnésium est utilisé de préférence dans le cas où le moule
25 doit posséder une résistance à la chaleur, étant donné qu'il
est supérieur, en ce qui concerne la résistance à la
chaleur, au gypse semi-hydraté.

De façon appropriée, la quantité ajoutée d'amidon
brut (amidon natif) et d'au moins un élément choisi par les
30 carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures pulvéru-
lents de métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la
Classification Périodique, utilisés comme agents de
dilatation, est de respectivement 0,5 à 5 et de 0,1 à 50
parties en poids pour 100 parties en poids d'un mélange d'au
35 moins une matière réfractaire choisie parmi l'alumine, la
zircone, le clinker de magnésie, le quartz, la cristobalite

et le quartz fondu, avec, ou bien le mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de magnésium, ou bien le gypse semi-hydraté, utilisés comme liant.

La raison en est que, lorsque la quantité d'amidon brut (amidon natif) ajouté est inférieure à 0,5 partie en poids, le degré de dilatation ne peut pas compenser la contraction des métaux, alors que, lorsqu'elle dépasse 5 parties en poids, le moulage devient rugueux en surface. Si l'on se réfère à la quantité à ajouter de carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures des métaux de transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique, un fendillement se produit dans le moule utilisé, et le moulage tend à présenter des bavures, lorsqu'elle se situe au-dessous de 0,1 partie en poids, alors que la surface du moulage devient rugueuse, lorsqu'elle dépasse 50 parties en poids.

L'amidon soluble est utilisé de façon appropriée en une quantité allant de 0,1 à 1 partie en poids pour 100 parties en poids du mélange de la matière réfractaire susmentionnée avec le liant, parce que l'aptitude à l'écoulement de la bouillie de matière résistant à la chaleur devient insuffisante pour une quantité inférieure à 0,1 partie en poids, alors que le temps de solidification de la matière résistant à la chaleur est retardé pour une quantité dépassant 1 partie en poids.

En plus des composants susmentionnés, les matières résistant à la chaleur de la présente invention peuvent contenir des additifs utilisés de façon courante, tels qu'un régulateur du temps de solidification pour gypse semi-hydraté, par exemple, des sels d'acides minéraux représentés par NaCl ou K_2SO_4 ; un accélérateur de solidification comprenant un alcali et du gypse dihydraté finement divisé ; un retardateur de solidification comprenant du borax, du carbonate de soude et un colloïde ; une matière de réduction du poids représentée par de la silice-alumine et

de la filite ; un agent de coloration et similaires, sans risque de la perte de leurs propriétés.

EXEMPLES

5 La présente invention sera maintenant expliquée plus en détail en référence aux exemples et aux exemples comparatifs suivants.

10 Dans les Exemples 1 à 13 et les Exemples Comparatifs 1 à 7, les matières de départ ont été pesées et
mélangées ensemble dans un mortier dans les proportions relatives spécifiées dans les Tableaux, afin de préparer des
matières résistant à la chaleur. Cent (100) g de chacune
des matières résistant à la chaleur des Exemples 1 à 8, 12
et 13 et des Exemples Comparatifs 1, 2, 3, 6 et 7, dans
15 lesquelles les liants utilisés étaient du gypse semi-hydraté, ont été mélangés avec 33 ml d'eau, et 100 g de chacune des
matières résistant à la chaleur des Exemples 9 à 11 et des
Exemples Comparatifs 4-5, dans lesquelles les liants utilisés
étaient un phosphate soluble avec de l'oxyde de magnésium,
20 ont été mélangés avec 24 ml d'une solution de silice colloïdale. Les matières résistant à la chaleur ainsi
mélangées ont été versées dans un moule cylindrique présentant un diamètre interne de 10 mm et une longueur de 50 mm,
afin de préparer des échantillons pour mesurer la dilatation
thermique. A partir d'une heure après le début du mélange,
25 les échantillons ont été mesurés avec un dispositif de mesure de la dilatation thermique. Trois heures après cela,
les échantillons ont été chauffés à une température de 700°C pour la mesure de leur dilatation thermique. La compati-
30 bilité des matières réfractaires par rapport à des alliages de Ag et Ni-Cr a été mesurée. Comme alliage Ni-Cr, le Ticon
(marque de fabrique), fabriqué par la Société "Taiconium Co., Ltd.", a été utilisé. Un modèle de cire pour une unique
couronne a été préparé avec un modèle clinique, et il a été placé
35 dans les matières résistant à la chaleur dont les compo-

tions ont été spécifiées dans les Tableaux afin de préparer des moules. Ensuite, la cire a été éliminée par combustion, et la coulée a été effectuée à une température de moule de 700°C. Comme alliage d'Ag, le Mirosilver (marque de
5 fabrique) fabriqué par la Société "GC Dental Industrial Corp." a été utilisé. Ensuite, la cire a été, de façon similaire, éliminée par combustion. Une fois que le moule a été chauffé à 700°C, il a été refroidi jusqu'à 350°C et on a effectué la coulée pour mesurer ainsi sa compatibilité.

10 Pour la mesure des fendillements dans les matières résistant à la chaleur au moment du chauffage, les matières résistant à la chaleur mélangées précitées ont été utilisées. Pour une matière résistant à la chaleur, on a préparé dix
15 échantillons cylindriques de 20 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur, qui ont été chauffés à partir de la température ambiante jusqu'à 700°C sur une période de temps d'environ une heure, pour examiner le nombre des fendillements qui se sont produits.

Si l'on se réfère au dépôt, par combustion, sur
20 l'alliage à point de fusion élevé, le dépôt des matières résistant à la chaleur a été observé visuellement dans les essais de compatibilité de l'alliage Ni-Cr, et il a été estimé d'après les trois marques suivantes :

○ : Aucun dépôt
25 △ : Dépôt partiel
X : Dépôt complet.

Si l'on se réfère à l'aptitude à l'écoulement des matières résistant à la chaleur à l'état de bouillie, les
30 matières résistant à la chaleur ont été comparées les unes aux autres pour leur aptitude à l'écoulement au moment de la préparation des échantillons de mesure de la dilatation thermique de type cylindrique et la matière résistant à la chaleur des modèles de cire pour une seule couronne.

En ce qui concerne le temps de séchage des
35 matières résistant à la chaleur, une bouillie de matières

résistant à la chaleur a été versée dans une bague de coulée et, une heure après cela, séchée sur une balance électronique équipée d'un séchoir infra-rouge, jusqu'à ce que l'on observe aucun changement substantiel dans le poids. Ce
5 temps correspond au temps de séchage.

Les courbes de dilatation thermique de quelques-unes des matières résistant à la chaleur des exemples selon la présente invention et des exemples comparatifs selon la technique antérieure sont données sur le dessin.

10 Comme on peut le voir très clairement à partir des tableaux, les matières résistant à la chaleur des Exemples 1 à 13, dans lesquelles l'amidon brut (amidon natif) et au moins un élément choisi parmi les carbures, nitrures, borures, siliciures et sulfures pulvérulents des métaux de
15 transition des Groupes IV, V et VI de la Classification Périodique sont ajoutés aux combinaisons substance réfractaire • liant en tant qu'agents d'expansion et la matière résistant à la chaleur de l'Exemple Comparatif 6 dans lequel l'amidon brut (amidon natif) seul a été utilisé
20 comme agent d'expansion, ont présenté une dilatation thermique de 1,8 à 2,2% à 700°C, ce chiffre étant supérieur à la dilatation thermique de 0,5 à 1,4% des matières résistant à la chaleur des Exemples Comparatifs 1 à 5 et 7 consistant
25 seulement en les combinaisons matière réfractaire • liant présentées. En ce qui concerne le degré de dilatation les matières résistant à la chaleur de la présente invention et la matière résistant à la chaleur dans laquelle l'amidon brut (amidon natif) seul a été utilisé comme agent
30 d'expansion, étaient supérieures aux matières résistant à la chaleur classiques consistant seulement en les combinaisons matière réfractaire • liant, comme on peut le voir clairement à partir de l'Exemple 13 et des Exemples Comparatifs 6 et 7 présentant des compositions analogues, et elles
35 suffisent à compenser la contraction à la coulée des métaux dentaires.

Le dessin indique également que les matières résistant à la chaleur de l'invention présentent des courbes de dilatation plus douces que la matière résistant à la chaleur utilisant, comme agent d'expansion, l'amidon brut (amidon natif) seul, et présentent une contraction plus petite au moment du refroidissement. On a ainsi trouvé que la compatibilité des matières résistant à la chaleur des Exemples 1 à 13 selon la présente invention et de la matière résistant à la chaleur utilisant comme agent d'expansion l'amidon brut (amidon natif) seul, par rapport à l'alliage Ni-Cr, est meilleure que celle des matières résistant à la chaleur classiques. En particulier, la compatibilité des matières résistant à la chaleur des Exemples 1 à 13 par rapport à l'alliage d'Ag coulé par refroidissement du moule est bien meilleure.

Un fendillement et un dépôt, par combustion, ont été trouvés dans et sur les matières résistant à la chaleur des Exemples Comparatifs 1 à 5 et 7 consistant seulement en les combinaisons matière réfractaire • liant et la matière résistant à la chaleur à laquelle l'amidon brut (amidon natif) seul a été ajouté comme agent d'expansion. Cependant, les matières réfractaires de la présente invention n'ont présenté aucun signe de fendillement et de dépôt.

Les matières résistant à la chaleur classiques nécessitaient un temps de séchage important de 120 à 150 minutes, comme dans les Exemples Comparatifs 1 à 7. Cependant, les matières résistant à la chaleur des Exemples 1 à 12 selon la présente invention ont demandé un temps de séchage de seulement 10 à 30 minutes, le chiffre étant réduit à 1/4, ou moins, de celui des matières résistant à la chaleur classiques.

A partir de la comparaison des matières résistant à la chaleur des Exemples 3, 5 et 8, dans lesquelles l'amidon soluble a également été utilisé avec les matières

5 résistant à la chaleur des Exemples 1, 2, 4, 6, 7, 9, 10, 11 et 12, il a été découvert que les premières matières résistant à la chaleur présentent une aptitude à l'écoulement excellente à l'état de bouillie, au moment de la préparation des échantillons pour mesure de la dilatation thermique, de type cylindrique, et de la matière résistant à la chaleur des modèles de cire pour une seule couronne, et étaient améliorées en ce qui concerne la manipulation.

Exemples

18

Liants (parties en poids)	Matières Réfractaires (parties en poids)	Agents d'expansion (parties en poids)		Amidon soluble (parties en poids)	Dilatation thermique (%)	Compatibilité Alliage d'Ag Ni-Cr	Nombre de fendil- lements	Degré de Dépot à la combustion	Aptitude à l'écoule- ment à l'état de bouillie	Temps de séchage (minutes)
		Amidon brut (Amidon natif)	Composés du végétal de Transition							
1 Gypse semi- Hydraté 30	Alumine 70	Amidon de Pomme de Terre 5	Carbure de Niobium 10	--	2,2	Bonne	0	○	Bonne	20
2 Gypse semi- Hydraté 25	Zircone 50 Alumine 25	Amidon de Pomme de Terre 0,4 Amidon de Patate Douce 0,1	Carbure de Zirconium 10 Nitrure de Molybdène 30	--	1,9	Bonne	0	○	Bonne	10
3 Gypse semi- Hydraté 30	Alumine 70	Amidon de Pomme de Terre 5	Carbure de Niobium 10	0,1	2,2	Bonne	0	○	Excellente	20
4 Gypse semi- Hydraté 15	Zircone 30 Quartz 40 Cristobalite 13 Clinker de Magnésie	Amidon de Pomme de Terre 3 Amidon de Blé 0,5 Amidon de Maïs 0,5	Borure de Titane 0,1	--	2,1	Bonne	0	○	Bonne	30
5 Gypse semi- Hydraté 25	Quartz 50 Alumine 25	Amidon de Pomme de Terre 2,5	Nitrure de Tantale 20 Siliciure de Niobium 5 Sulfure de Titane 5	1	2,0	Bonne	0	○	Excellente	15
6 Gypse semi- Hydraté 5	Quartz Foudroyant 50 Cristobalite 45	Amidon de Pomme de Terre 1,0 Amidon de Manioc 0,5	Siliciure de Tantale 20 Siliciure de Zirconium 5	--	1,8	Bonne	0	○	Bonne	20

Léants (parties en poids)	Matières Réfractaires (parties en poids)	Agents d'expansion (parties en Poids)		Amidon soluble (parties en poids)	Dilatation thermique (%)	Compatibilité Alliage d'Ag Ni-Cr	Nombre de fendil- lements	Degré de Débit à la combustion	Aptitude à l'écoule- ment à l'état de bouillie	Temps de séchage (minutes)
		Amidon brut (Amidon natif)	Composés du Métal de Transition							
7 Gypse semi- Hydraté 35	Quartz 40 Quartz Rundu 25	Amidon de Pomme de Terre 2 Amidon de Patate Douce 0,5	Carbure de Tungstène 4 Borure de Molybdène 2 Nitrure de Niobium 1 Silicure de Zirconium 0,5	---	2,0	Bonne	0	○	Bonne	20
8 Gypse semi- Hydraté 40	Alumine 30 Cristobalite 30	Amidon de Pomme de Terre 4	Carbure de Molybdène 20 Borure de Chrome 5 Nitrure de Chrome 2 Silicure de Tungstène 1 Sulfure de Vanadium 1	0,5	1,9	Bonne	0	○	Excellente	15
9 Phosphate d'Ammonium Monobasique 13 Oxyde de Magnésium 7	Quartz 50 Cristobalite 12 Zircon 10 Alumine 8	Amidon de Pomme de Terre 0,5	Carbure de Titane 20 Borure de Niobium 10 Silicure de Zirconium 10 Silicure de Tungstène 10	---	2,0	Bonne	0	○	Bonne	10

	Liants (parties en poids)	Matières Réfractaires (parties en poids)	Agents d'Expansion (parties en Poids)		Amidon soluble (parties en poids)	Dilatation thermique (%)	Compatibilité Alliage d'Ag Ni-Cr	Nombre de fendil- lements	Degré de Dépôt à la combustion	Aptitude à l'écoule- ment à l'état de bouillie	Temps de séchage (minutes)
			Amidon brut (Amidon natif)	Composés du métal de Transition							
10	Phosphate d'Aluminium Morbassique 3 Oxyde de Magnésium 5	Quartz 88	Amidon de Pomme de Terre 2 Amidon de Patate Douce 1 Amidon de Maïs 2	Carbure de Niobium 0,1	--	1,8	Bonne	0	○	Bonne	30
11	Phosphate d'Aluminium Morbassique 13 Oxyde de Magnésium 7	Quartz 60 Quartz Fondu 20	Amidon de Pomme de Terre 0,5	Borure de Molybdène 5 Siliciure de Niobium 3 Sulfure de Tungstène 2	--	2,0	Bonne	0	○	Bonne	20
12	Gypse semi- Hydraté 30	Cristobalite 50 Gypse semi-Hydraté 20	Amidon de Pomme de Terre 3	Carbure de Niobium 0,2	--	1,8	Bonne	0	○	Bonne	30
13	Gypse semi- Hydraté 30	Quartz 70	Amidon de Pomme de Terre 2,5	Carbure de Zirconium 1,0	--	1,8	Bonne	0	○	Bonne	20

Exemples Comparatifs

21

	Liants (parties en poids)	Matières Réfractaires (parties en poids)	Agents d'expansion (Parties en Poids)		Amidon soluble (parties en poids)	Dilatation thermique (%)	Compatibilité Alliage d'Ag Ni-Cr	Nombre de fendil- lements	Degré de Dépôt à la combustion	Aptitude à l'écoule- ment à l'état de bouillie	Temps de séchage (minutes)
			Amidon brut (Amidon natif)	Composés du Métal de Transition							
1	Gypse semi-Hydraté 30	Cristobalite 70	-	-	-	1,4	Médio- cre	10	X	Bonne	120
2	Gypse semi-Hydraté 3	Alumine 97	-	-	-	0,3	Médio- cre	8	X	Bonne	150
3	Gypse semi-Hydraté 20	Quartz 80	-	-	-	1,0	Médio- cre	9	X	Bonne	120
4	Phosphate d'Ammonium Monobasique 10 Oxyde de Magnésium 4	Zircone 86	-	-	-	1,1	Médio- cre	8	Δ	Bonne	130
5	Phosphate d'Ammonium Monobasique 4 Oxyde de Magnésium 1	Zircone 95	-	-	-	0,5	Médio- cre	8	Δ	Bonne	150
6	Gypse semi-Hydraté 30	Quartz 70	Amidon de Poudre de Terre 4	-	-	1,8 un peu peu d'écou- le- ment	Bonne	5	Δ	Bonne	120
7	Gypse semi-Hydraté 30	Quartz 70	-	-	-	0,8	Médio- cre	7	X	Bonne	120

REVENDICATIONS

1 - Matière résistant à la chaleur pour moulages dentaires, par le procédé de coulée de précision, caracté-
risée par le fait que 0,5 à 5 parties en poids d'amidon brut
5 (amidon natif) et 0,1 à 50 parties en poids d'au moins un
élément choisi dans le groupe constitué par les carbures,
nitrures, borures, siliciures et sulfures de métaux de
transition des Groupes IV, V et VI de la Classification
Périodique sont ajoutées, en tant qu'agents d'expansion, à
10 100 parties en poids d'un mélange d'au moins une matière
réfractaire choisie parmi l'alumine, la zircone, le clinker
de magnésie, le quartz, la cristobalite et le quartz fondu,
avec, ou bien un mélange d'un phosphate soluble avec de
l'oxyde de magnésium, ou bien du gypse semi-hydraté, qui
15 jouent le rôle de liant.

2 - Matière résistant à la chaleur pour moulages dentaires, par le procédé de coulée de précision, caractérisé
par le fait que 0,5 à 5 parties en poids d'amidon brut
(amidon natif), 0,1 à 50 parties en poids d'au moins un
20 élément choisi dans le groupe constitué par les carbures,
nitrures, borures, siliciures et sulfures de métaux de
transition des Groupes IV, V et VI de la Classification
Périodique, et 0,1 à 1 partie en poids d'amidon soluble sont
ajoutées, en tant qu'agents d'expansion, à 100 parties en
25 poids d'un mélange d'au moins une matière réfractaire
choisie parmi l'alumine, la zircone, le clinker de magnésie,
le quartz, la cristobalite et le quartz fondu, avec, ou bien
un mélange d'un phosphate soluble avec de l'oxyde de
magnésium, ou bien du gypse semi-hydraté, qui jouent le
30 rôle de liant.

FIGURE UNIQUE

