

⑤④ ARTICLE DENTAIRE, POUDRE POUR ARTICLE DENTAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE.

②② Date de dépôt : 14.11.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiées (SAS) — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.05.21 Bulletin 21/20.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 03.12.21 Bulletin 21/48.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : ANGOT Fanny et LINTINGRE Eric.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiées (SAS).

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.



Description

Titre de l'invention : ARTICLE DENTAIRE, POUDRE POUR ARTICLE DENTAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE

Domaine technique

- [0001] Les produits frittés de zircone comportant de l'oxyde d'yttrium en tant que stabilisant sont utilisés pour des articles dentaires, en particulier comme dent artificielle ou comme bague orthodontique.
- [0002] De tels articles dentaires présentent une bonne résistance mécanique et une translucidité proche de celle d'une dent naturelle, ce qui les rend peu visibles dans leur position de service.
- [0003] EP 2 263 988 décrit un produit fritté de zircone translucide, notamment destiné à une application dentaire. Ce produit contient entre 2% et 4% d' Y_2O_3 , en pourcentages molaires, et moins de 0,2% d'alumine, en pourcentages massiques. Il présente également une masse volumique relative supérieure à 99,8% et une transmittance totale à la lumière, mesurée sur un échantillon d'épaisseur égale à 1 mm, supérieure ou égale à 35%. EP 2 263 988 ne suggère aucun autre constituant que Y_2O_3 , Al_2O_3 et ZrO_2 dans ce produit.
- [0004] EP 3 088 373 décrit un produit fritté de zircone translucide, contenant entre 4% et 6,5% d' Y_2O_3 , en pourcentages molaires, moins de 0,1% d'alumine, présentant une masse volumique relative supérieure à 99,82%, une transmittance à la lumière, mesurée à 600 nm et sur un échantillon d'épaisseur égale à 1 mm, comprise entre 37% et 40%, et une résistance à la flexion supérieure à 500 MPa. Le produit peut notamment être utilisé en tant qu'article dentaire.
- [0005] La résistance au vieillissement hydrothermal, c'est-à-dire la résistance à la dégradation dans un environnement humide et à une température de 37°C, est une propriété importante pour un article dentaire. Plus ladite résistance est élevée, plus le risque de casse de l'article dentaire lors de l'utilisation est faible.
- [0006] Il existe un besoin pour un article dentaire présentant une résistance au vieillissement hydrothermal améliorée.
- [0007] Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

Résumé de l'invention

- [0008] Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'une poudre, dite « poudre de zircone selon l'invention », destinée à la fabrication d'un article dentaire fritté, ladite poudre présentant
- une analyse chimique telle que, en pourcentages en masse sur la base des oxydes :

- Al_2O_3 : $\leq 0,2\%$,
 - oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 : $< 0,5\%$,
 - $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$: complément à 100%, avec $\text{HfO}_2 < 2\%$,
- les teneurs en Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , étant telles que $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1\%$ et $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 7\%$,
- une surface spécifique supérieure ou égale à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $16 \text{ m}^2/\text{g}$, et
 - une taille médiane supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieure ou égale à $0,7 \mu\text{m}$.

[0009] Une telle poudre permet avantageusement de fabriquer un article dentaire présentant des propriétés mécaniques et une transmittance adaptées à une application dentaire. Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert que, de manière surprenante, l'article dentaire présente une résistance au vieillissement hydrothermal particulièrement élevée, ce qui lui confère une longue durée de vie.

[0010] Une poudre de zircone selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles et préférées suivantes :

- [0011]
- ladite teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à $1,2\%$;
 - ladite teneur en Yb_2O_3 est inférieure ou égale à 5% ;
 - ladite teneur en Yb_2O_3 est inférieure ou égale à $3,5\%$;
 - ladite teneur en Y_2O_3 est inférieure à $1,8\%$;
 - ladite teneur en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 1% ;
 - la somme desdites teneurs en Yb_2O_3 et en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 3% et/ou inférieure ou égale à 5% ;
 - ladite teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à ladite teneur en Y_2O_3 ;
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,03\%$, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,10\%$, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
 - les dites teneurs en Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , sont telles que $3\% \leq \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5\%$, $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1,2\%$ et $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1,8\%$,
- et la teneur en Al_2O_3 , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, est telle que $0,03\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,08\%$,
- et la teneur en oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, est inférieure à $0,2\%$,
- et la surface spécifique est supérieure ou égale à $8 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $12 \text{ m}^2/\text{g}$,
- et la taille médiane est supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieure ou égale à $0,3 \mu\text{m}$.

[0012] L'invention concerne également un produit intermédiaire constitué de particules liées au moyen d'un produit organique, lesdites particules formant ensemble, après dé-

liantage du produit intermédiaire, une poudre de zircone selon l'invention.

[0013] Bien entendu, le déliantage doit être effectué dans des conditions qui ne modifient sensiblement pas les caractéristiques (composition, dimensions, surface spécifique, ...) des particules. En particulier, le déliantage peut être réalisé à une température suffisamment faible pour ne pas modifier les particules. Le déliantage peut être également, par exemple, un déliantage solvant.

[0014] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un article dentaire, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

a) préparation et mise en forme d'une charge de départ comportant une poudre de zircone selon l'invention, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire selon l'invention, et optionnellement un ou plusieurs constituants organiques et optionnellement un ou plusieurs constituants de coloration, de manière à obtenir une préforme dentaire ;

b) frittage de ladite préforme dentaire à une température supérieure ou égale à 1400°C, de préférence comprise entre 1400°C et 1600°C, de manière à obtenir un article dentaire.

[0015] L'invention concerne aussi un article dentaire fritté présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages en masse sur la base des oxydes :

- Al_2O_3 : $\leq 0,2\%$,
- oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 : $< 0,5\%$,
- $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$: complément à 100%, avec $\text{HfO}_2 < 2\%$,

les teneurs en Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , étant telles que $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1\%$ et $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 7\%$,

ZrO_2 étant au moins en partie stabilisé avec Yb_2O_3 , et optionnellement avec Y_2O_3 ,

l'article dentaire présentant de préférence une transmittance supérieure ou égale à 34%, la transmittance étant le rapport, en pourcentage, I_t / I_i , dans lequel

- I_i désigne l'intensité du rayonnement de longueur d'onde de 600 nm d'une lumière calibrée sur l'illuminant étalon D65 et projetée, à température de 20°C, sur une plaque extraite dudit article dentaire et présentant une épaisseur égale à 1 mm, et,

- I_t désigne l'intensité du rayonnement de longueur d'onde de 600 nm de ladite lumière après qu'elle a traversé ladite plaque,

les surfaces traversées par ledit rayonnement ayant une rugosité Ra inférieure à 10 nm.

[0016] Un article dentaire selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles et préférées suivantes :

- [0017] • ladite teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à 1,2% et inférieure ou égale à 4,2% ;
- la somme desdites teneurs en Yb_2O_3 et en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 3%

- et/ou inférieure ou égale à 5% ;
- ladite teneur en Y_2O_3 est inférieure à 1,8% ;
- [0018] • ladite teneur en Al_2O_3 est supérieure ou égale à 0,02% et inférieure ou égale à 0,10% ;
- ladite teneur en oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 est inférieure à 0,2% ;
 - ladite transmittance est supérieure à 36% ;
 - ladite transmittance est inférieure à 48% ;
 - la masse volumique relative est supérieure à 99,5% ;
 - la taille moyenne des grains est supérieure à 0,1 μm et inférieure à 1 μm .
- [0019] L'article dentaire peut être notamment choisi dans le groupe constitué d'un inlay core, d'un onlay, d'un implant dentaire, d'une dent artificielle, d'une bague orthodontique, ou une partie desdits dent artificielle, bague orthodontique ou inlay core.
- [0020] L'invention concerne enfin un procédé de traitement d'une personne comportant les étapes suivantes :
- A) fabrication d'un article dentaire selon l'invention ;
 - B) introduction de l'article dentaire dans la bouche du patient, et de préférence fixation de l'article dentaire dans la bouche.

Définitions

- [0021] • On appelle « frittage » la consolidation par traitement thermique à plus de 1100°C d'un agglomérat granulaire, avec éventuellement une fusion, partiellement ou totale, de certains de ses constituants (mais pas de tous ses constituants).
- Les « grains » d'un produit fritté sont constitués des particules de la poudre agglomérées par le frittage.
 - On appelle « taille médiane » d'une poudre, généralement notée D_{50} , la taille divisant les particules de cette poudre en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure ou égale, ou inférieure respectivement, à la taille médiane. La taille médiane peut par exemple être mesurée à l'aide d'un granulomètre laser.
 - On appelle « taille moyenne » des grains d'un produit fritté, la dimension mesurée selon une méthode de « Mean Linear Intercept ». Une méthode de mesure de ce type est décrite dans la norme ASTM E1382.
 - Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières. En particulier les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures et espèces métalliques de sodium et autres alcalins, vanadium, fer

et chrome sont des impuretés. A titre d'exemples, on peut citer Fe_2O_3 , Na_2O ou MgO . En revanche, l'oxyde d'hafnium n'est pas considéré comme une impureté.

- Dans le cadre de cette demande, HfO_2 est considéré comme n'étant pas chimiquement dissociable de ZrO_2 . Dans la composition chimique d'un produit comportant de la zircone, « ZrO_2 » ou « $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ » désignent donc la teneur totale de ces deux oxydes. Selon la présente invention, HfO_2 n'est pas ajouté volontairement dans la charge de départ. HfO_2 ne désigne donc que les traces d'oxyde d'hafnium, cet oxyde étant toujours naturellement présent dans les sources de zircone à des teneurs généralement inférieures à 2%. Par souci de clarté, on peut donc désigner indifféremment la teneur en zircone et en traces d'oxyde d'hafnium par $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ ou par ZrO_2 , on encore par « teneur en zircone ».
 - On appelle « poudre de zircone » ou « produit de zircone » une poudre ou un produit dans lequel la teneur totale en ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 est supérieure ou égale à 99,3% en masse.
- [0022] • On appelle « fraction de zircone monoclinique », la valeur F, exprimée en pourcentage, déterminée par diffraction des rayons X sur la surface de l'échantillon à caractériser (non broyé sous la forme d'une poudre) au moyen d'un appareil du type D8 Endeavor de la société Bruker. L'acquisition du diagramme de diffraction est réalisée à partir de cet appareil, sur un domaine angulaire 2θ compris entre 5° et 100° , avec un pas de $0,01^\circ$, et un temps de comptage de 0,34 s/pas. L'optique avant comporte une fente primaire de $0,3^\circ$ et une fente de Soller de $2,5^\circ$. L'échantillon est en rotation sur lui-même à une vitesse égale à 15 tr/min, avec utilisation du couteau automatique. L'optique arrière comporte une fente de Soller de $2,5^\circ$, un filtre nickel de 0,0125 mm et un détecteur 1D avec une ouverture égale à 4° .
- [0023] Les diagrammes de diffraction sont ensuite analysés qualitativement à l'aide du logiciel EVA et de la base de données ICDD2016.
- [0024] Une fois les phases présentes mises en évidence, les diagrammes de diffraction sont analysés, avec le logiciel HighScore Plus de la société Malvern Panalytical, selon la stratégie suivante : une fonction « pseudo Voigt split width » est utilisée, les pics des plans (-111) et (111) de la phase monoclinique et le pic du plan (111) de la phase stabilisée sont choisis à l'aide de la fonction « Insert Pic », la hauteur de chacun desdits pics étant déterminée par affinement automatique à l'aide de la fonction « Defaut profil fit », et prise comme étant égale à la valeur « Height (cts) ».
- [0025] Soient :
- [0026] $H_{\text{M(-111)}}$: la hauteur du pic du plan (-111) de la phase de zircone monoclinique,

localisé à environ $2\theta = 28,2^\circ$,

[0027] $H_{M(111)}$: la hauteur du pic du plan (111) de la phase de zircon monoclinique, localisé à environ $2\theta = 31,3^\circ$,

[0028] $H_{S(111)}$: la hauteur du pic du plan (111) de la phase de zircon stabilisée (sous la forme quadratique et/ou cubique), localisé à environ $2\theta = 30,2^\circ$.

[0029] La fraction de zircon monoclinique, F, est déterminée à l'aide de la formule suivante :

[0030] $[H_{M(-111)} + H_{M(111)}]/[H_{M(-111)} + H_{M(111)} + H_{S(111)}]$.

[0031] • Par « zircon au moins partiellement stabilisée », on entend une zircon partiellement stabilisée ou une zircon entièrement stabilisée. Une zircon partiellement stabilisée est une zircon comportant de la zircon monoclinique, et présentant une fraction de zircon monoclinique inférieure à 50%, les autres phases en présence étant la phase quadratique et/ou la phase cubique.

[0032] Yb_2O_3 et optionnellement Y_2O_3 servent à stabiliser la zircon mais peuvent aussi être présents en dehors de celle-ci.

[0033] • Par « précurseur » d'un oxyde, on entend un constituant apte à fournir ledit oxyde lors d'une étape de frittage d'un procédé de fabrication selon l'invention. Par exemple, des hydroxydes d'aluminium sont des précurseurs d'alumine.

• Par « masse volumique absolue » d'un produit de zircon fritté, on entend la masse volumique absolue ρ_{abs} calculée à l'aide de l'équation (1) suivante :

[0034] $\rho_{abs} = 100 / [(x / 3,987) + (100 - x) / \rho_{ZrO_2}]$ (1),

[0035] x étant la teneur en alumine, en pourcentages massiques, et

[0036] ρ_{ZrO_2} étant la masse volumique absolue de la zircon stabilisée à Yb_2O_3 et optionnellement à Y_2O_3 , calculée en divisant la masse de la maille élémentaire de la zircon par le volume de ladite maille élémentaire, la zircon étant considérée stabilisée uniquement dans la phase quadratique. Le volume de la maille élémentaire est calculé à l'aide des paramètres de ladite maille déterminés par diffraction des rayons X. La masse de la maille élémentaire est égale à la somme de la masse des éléments Zr, O, Yb, et optionnellement Y, présents dans ladite maille, en considérant que la totalité d' Yb_2O_3 et optionnellement d' Y_2O_3 , stabilise la zircon.

[0037] • Par « masse volumique apparente » d'un produit fritté, on entend classiquement le rapport égal à la masse dudit produit fritté divisée par le volume qu'occupe ledit produit fritté. Elle peut être mesurée par imbibition, selon le principe de la poussée d'Archimède.

• Par « masse volumique relative » d'un produit fritté, on entend le rapport égal à la masse volumique apparente divisée par la masse volumique absolue, exprimé en pourcentage.

- La transmittance est le rapport, en pourcentage, I_t / I_i , dans lequel
 - I_i désigne l'intensité du rayonnement de longueur d'onde de 600 nm d'une lumière calibrée sur l'illuminant étalon D65 et projetée, à température de 20°C, sur une plaque extraite dudit article dentaire et présentant une épaisseur égale à 1 mm, et,
 - I_t désigne l'intensité du rayonnement de longueur d'onde de 600 nm de ladite lumière après qu'elle a traversé ladite plaque, les surfaces traversées par ledit rayonnement ayant une rugosité Ra inférieure à 10 nm.

[0038] Sauf mention contraire, tous les pourcentages relatifs à un constituant d'un produit fritté ou d'une poudre autre que Y_2O_3 et Yb_2O_3 sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes.

[0039] Tous les pourcentages d' Yb_2O_3 et d' Y_2O_3 , sont des pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .

[0040] Sauf mention contraire, toutes les moyennes sont des moyennes arithmétiques.

Description détaillée

[0041] Poudre de zircone selon l'invention

[0042] Une poudre de zircone selon l'invention est remarquable par sa composition, par sa surface spécifique et par sa taille médiane.

[0043] *Composition et microstructure*

[0044] Outre $ZrO_2 + HfO_2$, la poudre comporte Yb_2O_3 et optionnellement Y_2O_3 et/ou Al_2O_3 .

[0045] Yb_2O_3 et Y_2O_3 sont des stabilisants connus de la zircone. Dans la poudre de zircone selon l'invention, ils peuvent stabiliser ou non la zircone. Selon l'invention, la poudre doit cependant conduire à un article dentaire fritté dans lequel la zircone est au moins partiellement stabilisée, de préférence entièrement stabilisée avec ces oxydes.

[0046] De préférence, la fraction de zircone monoclinique est inférieure à 50%, de préférence inférieure à 40%, de préférence inférieure à 30%, de préférence inférieure à 20%.

[0047] De préférence, la teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à 1,2%, de préférence supérieure ou égale à 1,5% et/ou inférieure ou égale à 6,5%, de préférence inférieure ou égale à 6%, de préférence inférieure ou égale à 5,5%, de préférence inférieure ou égale à 5,2%, de préférence inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure ou égale à 4,7%, de préférence inférieure ou égale à 4,2%, de préférence inférieure ou égale à 4%, de préférence inférieure ou égale à 3,5%, de préférence inférieure ou égale à 3,2%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .

[0048] Y_2O_3 est optionnel. Dans un mode de réalisation, la teneur en Y_2O_3 est inférieure à 0,5%, inférieure à 0,3%, voire sensiblement nulle, en pourcentages molaires sur la base

de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .

[0049] L'association de Yb_2O_3 avec Y_2O_3 est cependant préférable.

[0050] De préférence, la teneur en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 0,5%, de préférence supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure ou égale à 1,5% et/ou inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1,9%, de préférence inférieure à 1,8% en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .

[0051] De préférence, la teneur totale $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ est supérieure ou égale à 2%, de préférence supérieure ou égale à 2,5%, de préférence supérieure ou égale à 3% et de préférence inférieure ou égale à 6,5%, de préférence inférieure ou égale à 6%, de préférence inférieure ou égale à 5,5%, de préférence inférieure ou égale à 5%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 . Avantagusement, l'article dentaire obtenu à partir de la poudre présente un bon compromis entre propriétés mécaniques et transmittance, cette dernière étant avantagusement plus proche de celle d'une dent naturelle.

[0052] De manière générale, la teneur en Yb_2O_3 est de préférence supérieure ou égale à la teneur en Y_2O_3 .

[0053] Dans un mode de réalisation, la poudre selon l'invention ne comporte sensiblement pas d'autres oxydes que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en plus des impuretés.

[0054] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente une taille moyenne de cristallites de zircone stabilisée supérieure à 10 nm, de préférence supérieure à 20 nm et inférieure à 60 nm. La taille moyenne de cristallites est classiquement déterminée par diffraction X selon la méthode décrite ultérieurement dans cette description.

[0055] Dans un mode de réalisation préféré, la teneur en Al_2O_3 est supérieure ou égale à 0,02%, de préférence supérieure ou égale à 0,03%, de préférence supérieure ou égale à 0,04%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes. La résistance mécanique en est améliorée. De préférence, la teneur en Al_2O_3 est cependant inférieure ou égale à 0,15%, de préférence inférieure ou égale à 0,10%, de préférence inférieure ou égale à 0,08%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes. La transmittance de l'article dentaire est avantagusement mieux adaptée à une application dentaire.

[0056] Des essais ont cependant montré que la présence d'alumine n'était pas indispensable. Dans un mode de réalisation, la teneur en Al_2O_3 peut être en particulier inférieure à 0,01%, inférieure à 0,006%, inférieure à 0,005%, inférieure à 0,003%, inférieure à 0,002%, ou sensiblement nulle, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.

[0057] Al_2O_3 peut être remplacé, en partie ou en totalité, par un précurseur d' Al_2O_3 .

[0058] La teneur en oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 (« autres oxydes ») est la plus faible possible.

[0059] De préférence, la teneur en « autres oxydes » est inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%, en

pourcentages en masse sur la base des oxydes.

- [0060] De préférence, la teneur totale en oxyde(s) de lithium, de sodium, de magnésium, de silicium, de cobalt, de fer, de manganèse, de chrome, de nickel, de cuivre, de praséodyme, d'erbium, de bore, de potassium, de calcium, de titane, de niobium, de baryum, de lanthane, de cérium, de terbium et de néodyme est inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [0061] En particulier, de préférence, la teneur totale en oxydes de cobalt exprimée sous la forme CoO , en oxydes de fer exprimée sous la forme Fe_2O_3 , en oxydes de manganèse exprimée sous la forme MnO , en oxyde de chrome exprimée sous la forme Cr_2O_3 , en oxyde de nickel NiO , en oxydes de cuivre exprimée sous la forme CuO , en oxyde de praséodyme, en oxyde d'erbium, et en oxydes de plusieurs de ces éléments est inférieure à 0,05%, de préférence inférieure à 0,02%, de préférence inférieure à 0,01%, de préférence inférieure à 0,007%, de préférence inférieure à 0,005%, de préférence inférieure à 0,003%.
- [0062] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente une teneur en chlore Cl - inférieure à 0,05%, de préférence inférieure à 0,04%, de préférence inférieure à 0,03%, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la poudre.
- [0063] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente une teneur en SiO_2 inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 0,05%, de préférence sensiblement nulle, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la poudre.
- [0064] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente une teneur en B_2O_3 inférieure à 0,05%, de préférence inférieure à 0,03%, de préférence inférieure à 0,02%, de préférence inférieure à 0,01%, de préférence sensiblement nulle, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la poudre.
- [0065] Dans un mode de réalisation préféré, la poudre de zircone selon l'invention présente :
- [0066] - une analyse chimique telle que, en pourcentage en masse sur la base des oxydes :
- [0067] - $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, au moins partiellement stabilisées avec Yb_2O_3 , Y_2O_3 et leurs mélanges : complément à 100%, avec $\text{HfO}_2 < 2\%$,
- [0068] Yb_2O_3 et Y_2O_3 étant présents en des quantités telles que, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 ,
- [0069] $3\% \leq \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5\%$,
- [0070] $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1,2\%$, et
- [0071] $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1,8\%$,
- [0072] - $0,03\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,08\%$, et
- [0073] - oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 : $< 0,2\%$, et
- [0074] - une surface spécifique supérieure ou égale à $8 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $12 \text{ m}^2/\text{g}$,

et

[0075] - une taille médiane supérieure ou égale à 0,1 μm et inférieure ou égale à 0,3 μm .

[0076] Dans un mode de réalisation de ce mode préféré, la teneur en Y_2O_3 est sensiblement nulle. De préférence cependant, la teneur en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 1%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .

[0077] *Surface spécifique et taille médiane*

[0078] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente une surface spécifique supérieure ou égale à 6 m^2/g , de préférence supérieure ou égale à 7 m^2/g , de préférence supérieure ou égale à 8 m^2/g et/ou inférieure ou égale à 14 m^2/g , de préférence inférieure ou égale à 13 m^2/g , de préférence inférieure ou égale à 12 m^2/g . Une telle surface spécifique est particulièrement avantageuse pour la mise en forme de la poudre sous la forme de l'ébauche, de la préforme dentaire ou du produit intermédiaire.

[0079] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente une taille médiane supérieure ou égale à 0,05 μm , et/ou inférieure ou égale à 0,5 μm , de préférence inférieure ou égale à 0,4 μm , de préférence inférieure ou égale à 0,3 μm .

[0080] De préférence, la poudre de zircone selon l'invention présente un percentile 98, ou D_{98} , inférieur à 2 μm , de préférence inférieur à 1 μm , de préférence inférieur à 0,8 μm , de préférence inférieur à 0,5 μm .

[0081] *Procédé de fabrication de la poudre de zircone*

[0082] La poudre de zircone selon l'invention peut être classiquement obtenue par exemple par séchage, calcination et broyage d'un sol de zircone hydratée obtenu par thermo-hydrolyse d'une solution aqueuse comportant un sel de zirconium.

[0083] Le sel de zirconium ajouté à l'eau peut notamment être un oxychlorure de zirconium, un nitrate de zirconium, un sulfate de zirconium, un carbonate de zirconium ou un chlorure de zirconium. La quantité dudit sel de zirconium est calculée de manière à ce que la concentration molaire en zirconium soit comprise entre 0,1 à 0,7 mol/l, de préférence comprise entre 0,2 et 0,6 mol/l de solution aqueuse.

[0084] La thermo-hydrolyse peut avoir lieu dans un réacteur étanche à une température comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 110°C et 150°C, à pression autogène. La surpression peut atteindre une valeur comprise entre 1 bar et 5 bar. La durée du traitement de thermo-hydrolyse peut être comprise entre 1 heure et 100 heures, de préférence comprise entre 5 heures et 10 heures.

[0085] Un sel d'ytterbium, et optionnellement un sel d'yttrium sont ajoutés à la solution obtenue, en des quantités adaptées à l'obtention de la poudre de zircone stabilisée souhaitée.

[0086] Le pH de la suspension est ensuite rendu basique par ajout d'une base, notamment par ajout de soude, de potasse ou d'ammoniaque, permettant d'assurer la précipitation d'un composé d'ytterbium et optionnellement d'un composé d'yttrium, notamment des

hydroxydes d'ytterbium et optionnellement des hydroxydes d'yttrium, en surface des particules de zircone.

- [0087] La suspension est ensuite lavée et rincée, par toute technique connue de l'homme du métier, de manière à récupérer des particules.
- [0088] Les particules sont ensuite séchées, puis calcinées à une température comprise entre 950°C et 1200°C, le temps de maintien à cette température étant de préférence compris entre 1 heure et 5 heures.
- [0089] La calcination permet, de manière bien connue, de modifier la surface spécifique de la poudre de particules ainsi que la taille moyenne des cristallites de zircone stabilisée. Pour diminuer la surface spécifique de la poudre, la température de calcination et/ou le temps de maintien à la température de calcination peuvent être augmentés. Pour augmenter la taille moyenne des cristallites de zircone stabilisée de la poudre, la température de calcination et/ou le temps de maintien à la température de calcination peuvent être augmentés.
- [0090] Optionnellement, de l'alumine et/ou un précurseur d'alumine sont ajoutés à la poudre de particules calcinées.
- [0091] La poudre est ensuite broyée, par exemple à l'aide d'un broyeur à billes, selon toute technique connue, de manière à obtenir une poudre de zircone présentant la taille médiane souhaitée.
- [0092] La poudre de zircone selon l'invention peut également être obtenue par co-précipitation.
- [0093] Produit intermédiaire
- [0094] La poudre de zircone selon l'invention est de préférence mise sous une forme intermédiaire adaptée à sa destination.
- [0095] La poudre de zircone selon l'invention peut être en particulier mise sous la forme d'une poudre d'alimentation, dite « feedstock », plus particulièrement destiné à une mise en forme par injection, sous la forme d'une pâte d'impression plus particulièrement destinée à une mise en forme par impression 3D ou sous la forme d'une poudre de granules plus particulièrement destinée à une mise en forme par pressage.
- [0096] Tous les procédés conventionnels peuvent être mis en œuvre pour la mise en forme intermédiaire de la poudre de zircone selon l'invention.
- [0097] La poudre de zircone selon l'invention, ou le produit intermédiaire résultant de sa mise en forme intermédiaire (feedstock, pâte d'impression, granules, ...), est de préférence conditionnée, par exemple dans des sacs, des pots, des fûts ou des seaux, pour être prête à l'emploi.
- [0098] Procédé de fabrication d'un article dentaire selon l'invention
- [0099] La fabrication d'un article dentaire selon l'invention comporte les étapes a) et b) décrites ci-dessus.

- [0100] **A l'étape a)**, on prépare une charge de départ adaptée à la fabrication d'un article dentaire.
- [0101] La charge de départ comporte une poudre de zircone selon l'invention, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire selon l'invention, et des constituants optionnels.
- [0102] La quantité des constituants optionnels est de préférence supérieure à 0,1 % et/ou inférieure à 70 %, en pourcentage massique sur la base de la masse de la charge de départ sèche, la poudre de zircone selon l'invention et/ou le produit intermédiaire selon l'invention constituant le complément à 100% de la charge de départ sèche.
- [0103] En fonction du procédé utilisé pour la mise en forme, un solvant, de préférence de l'eau, peut être ajoutée à la charge de départ.
- [0104] Les constituants optionnels sont les constituants classiquement mis en œuvre pour la fabrication de produits céramiques frittés. Ils comprennent en particulier les constituants organiques et les constituants de coloration.
- [0105] Dans un mode de réalisation, en particulier lorsque le procédé de mise en forme à l'étape b) est un coulage en barbotine, les constituants organiques sont de préférence choisis parmi les dispersants, les agents de viscosité, les anti-moussants, et leurs mélanges, en une quantité de préférence supérieure à 0,1% et inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la charge de départ sèche.
- [0106] Dans un mode de réalisation, en particulier lorsque le procédé de mise en forme à l'étape b) est un pressage, les constituants organiques sont de préférence choisis parmi les liants, les lubrifiants, les résines, les plastifiants, en une quantité de préférence supérieure à 0,5% et inférieure à 10%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la charge de départ sèche.
- [0107] Dans un mode de réalisation, en particulier lorsque le procédé de mise en forme à l'étape b) est un procédé d'injection plastique, les constituants organiques sont de préférence choisis parmi les surfactants, les cires, les polymères, les résines, les plastifiants, et leurs mélanges, en une quantité de préférence supérieure à 25% et inférieure à 65%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la charge de départ sèche.
- [0108] Les constituants de coloration sont classiquement destinés à donner à l'article dentaire une couleur proche de celle des dents. Ils comprennent notamment des poudres de pigments colorants connus, en particulier les oxydes Er_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , et/ou des poudres de zircone, de préférence au moins partiellement stabilisée, contenant lesdits pigments colorants, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire de zircone. La quantité et la nature des constituants de coloration sont adaptées à la couleur souhaitée.
- [0109] Dans un mode de réalisation, aucun constituant de coloration n'est ajouté à la charge de départ.

- [0110] Dans un mode de réalisation, en particulier lorsque la poudre selon l'invention se présente sous la forme d'un produit intermédiaire selon l'invention, aucun constituant organique n'est ajouté à la charge de départ.
- [0111] La mise en forme de la charge de départ comportant une poudre de zircone selon l'invention, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire, peut être effectuée classiquement, par toute technique connue de l'homme du métier, en particulier par coulage en barbotine, par pressage, notamment un pressage uniaxial ou un pressage isostatique à froid, par injection, notamment par injection plastique ou par impression, notamment par impression 3D.
- [0112] De préférence, la pression appliquée lors du pressage uniaxial est supérieure à 50 MPa et de préférence inférieure ou égale à 150 MPa.
- [0113] On obtient ainsi une préforme dentaire.
- [0114] Dans un mode de réalisation, l'étape a) comporte la préparation d'une ébauche, c'est-à-dire d'un bloc légèrement plus volumineux qu'une dent, prêt à être usiné pour acquérir la forme souhaitée.
- [0115] A cet effet, la poudre de zircone selon l'invention, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire, est d'abord mise sous la forme d'une préforme « brute ».
- [0116] La préforme brute peut présenter la forme de l'ébauche ou une autre forme, par exemple la forme d'un disque.
- [0117] La préforme brute peut subir ensuite un traitement thermique à une température supérieure à 800°C, de préférence supérieure à 900°C et inférieure à 1200°C, de préférence inférieure à 1150°C. Ledit traitement thermique se déroule de préférence sous air, à pression atmosphérique. La durée de maintien au palier de température est de préférence comprise entre 1 heure et 5 heures, de préférence entre 1 heure et 3 heures. De préférence, la préforme brute subit ledit traitement thermique.
- [0118] Après le traitement thermique, la préforme brute peut être également découpée et/ou usinée pour obtenir desdits blocs.
- [0119] Chaque dit bloc traité thermiquement constitue une ébauche avantageusement manipulable.
- [0120] L'ébauche peut être usinée, de préférence de manière assistée par ordinateur, pour présenter la forme souhaitée pour la préforme dentaire. Le traitement thermique limité lui permet avantageusement de rester facilement usinable.
- [0121] Dans un mode de réalisation, l'étape a) comporte la préparation de la préforme dentaire par mise en forme de la poudre de zircone selon l'invention, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire, sans réalisation d'une ébauche.
- [0122] **A l'étape b),** la préforme dentaire est frittée à une température supérieure à 1400°C, de préférence comprise entre 1400°C et 1600°C, de manière à obtenir un article dentaire.

- [0123] De préférence, ledit frittage est réalisé à une température supérieure à 1420°C, de préférence supérieure à 1450°C, et de préférence inférieure à 1550°C, de préférence inférieure à 1530°C. Ledit frittage se déroule de préférence sous air, à pression atmosphérique. La durée de maintien au palier de température est de préférence comprise entre 1 heure et 5 heures, de préférence entre 1 heure et 3 heures.
- [0124] Dans un mode de réalisation, l'article dentaire est assemblé à d'autres articles pour être utilisé.
- [0125] L'article dentaire selon l'invention peut constituer un inlay-core, un onlay, un implant dentaire, une dent artificielle, une bague orthodontique, ou une partie desdits inlay-core, dent artificielle ou bague orthodontique.
- [0126] Article dentaire fritté
- [0127] Un article dentaire selon l'invention est fabriqué au moyen d'un procédé de fabrication selon l'invention.
- [0128] De manière surprenante et sans pouvoir l'expliquer de manière théorique, les inventeurs ont découvert que la présence d'au moins 1 % d' Yb_2O_3 dans l'article dentaire, en pourcentage molaire sur la base de la teneur molaire totale en ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , entraîne une augmentation remarquable de sa résistance au vieillissement hydrothermal.
- [0129] De préférence, la teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à 1,2%, de préférence supérieure ou égale à 1,5% et/ou inférieure ou égale à 6,5%, de préférence inférieure ou égale à 6%, de préférence inférieure ou égale à 5,5%, de préférence inférieure ou égale à 5,2%, de préférence inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure ou égale à 4,7%, de préférence inférieure ou égale à 4,2%, de préférence inférieure ou égale à 4%, de préférence inférieure ou égale à 3,5%, de préférence inférieure ou égale à 3,2%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .
- [0130] De préférence, la teneur totale en $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ est supérieure ou égale à 2%, de préférence supérieure ou égale à 2,5%, de préférence supérieure ou égale à 3% et/ou inférieure ou égale à 6,5%, de préférence inférieure ou égale à 6%, de préférence inférieure ou égale à 5,5%, de préférence inférieure ou égale à 5%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 .
- [0131] De manière surprenante, les inventeurs ont également découvert qu'avec des teneurs de $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ faibles, de préférence inférieures à 5 %, en pourcentage molaire sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , l'article dentaire présente à la fois une transmittance adaptée pour une application dentaire, une résistance au vieillissement hydrothermal particulièrement élevée et une très bonne résistance mécanique.
- [0132] Dans un mode de réalisation, la teneur en Y_2O_3 est inférieure à 0,5%, inférieure à 0,3%, voire sensiblement nulle, en pourcentages molaires sur la base de la somme de

ZrO₂, HfO₂, Yb₂O₃ et Y₂O₃.

- [0133] Dans un mode de réalisation préféré, la teneur en Y₂O₃ est supérieure ou égale à 0,5%, de préférence supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure ou égale à 1,5% et inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1,9%, de préférence inférieure à 1,8%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO₂, HfO₂, Yb₂O₃ et Y₂O₃.
- [0134] De préférence, la teneur en Yb₂O₃ est supérieure ou égale à la teneur en Y₂O₃.
- [0135] Dans un article dentaire, la teneur en Yb₂O₃+Y₂O₃ est adaptée pour que la zircone soit au moins partiellement stabilisée, de préférence totalement stabilisée, sous la forme cristallographique quadratique, ou sous les formes cristallographiques quadratique et cubique.
- [0136] Plus la fraction de zircone monoclinique est faible, meilleures sont les propriétés mécaniques de l'article dentaire.
- [0137] De préférence, la fraction de zircone monoclinique est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 1%, de préférence sensiblement nulle.
- [0138] Dans un mode de réalisation, la teneur en Al₂O₃ est inférieure à 0,01%, inférieure à 0,006%, inférieure à 0,005%, inférieure à 0,003%, inférieure 0,002%, ou sensiblement nulle, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [0139] Des essais ont cependant montré que l'alumine améliore la résistance mécanique de l'article dentaire.
- [0140] Dans un mode de réalisation préféré, la teneur en Al₂O₃ est supérieure ou égale à 0,02%, de préférence supérieure ou égale à 0,03%, de préférence supérieure ou égale à 0,04% et inférieure ou égale à 0,15%, de préférence inférieure ou égale à 0,10%, de préférence inférieure ou égale à 0,08%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [0141] La teneur en oxydes autres que ZrO₂, HfO₂, Yb₂O₃, Y₂O₃ et Al₂O₃ (« autres oxydes ») est la plus faible possible.
- [0142] De préférence, la teneur en autres oxydes est inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [0143] De préférence, la teneur totale en oxyde(s) de lithium, de sodium, de magnésium, de silicium, de cobalt, de fer, de manganèse, de chrome, de nickel, de cuivre, de praséodyme, d'erbium, de bore, de potassium, de calcium, de titane, de niobium, de baryum, de lanthane, de cérium, de terbium et de néodyme est inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [0144] De préférence, la teneur totale en oxydes de cobalt exprimée sous la forme CoO, en

oxydes de fer exprimée sous la forme Fe_2O_3 , en oxydes de manganèse exprimée sous la forme MnO , en oxyde de chrome exprimée sous la forme Cr_2O_3 , en oxyde de nickel NiO , en oxydes de cuivre exprimée sous la forme CuO , en oxyde de praséodyme, en oxyde d'erbium, et en oxydes de plusieurs de ces éléments est inférieure à 0,05%, de préférence inférieure à 0,02%, de préférence inférieure à 0,01%, de préférence inférieure à 0,007%, de préférence inférieure à 0,005%, de préférence inférieure à 0,003%.

- [0145] De préférence, l'article dentaire selon l'invention présente une teneur en SiO_2 inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 0,05%, de préférence sensiblement nulle, en pourcentage en masse sur la base de la masse de l'article dentaire.
- [0146] De préférence, l'article dentaire selon l'invention présente une teneur en B_2O_3 inférieure à 0,05%, de préférence inférieure à 0,03%, de préférence inférieure à 0,02%, de préférence inférieure à 0,01%, de préférence sensiblement nulle, en pourcentage en masse sur la base de la masse de l'article dentaire. Le bore peut en effet potentiellement avoir un effet préjudiciable sur la santé.
- [0147] De préférence, l'article dentaire présente une teneur en oxydes supérieure ou égale à 99%, de préférence supérieure ou égale à 99,3%, de préférence supérieure ou égale à 99,5%, de préférence supérieure ou égale à 99,7%, de préférence supérieure ou égale à 99,9%, en pourcentage en masse sur la base de la masse de l'article dentaire fritté.
- [0148] Une transmittance supérieure à 34%, de préférence supérieure à 35%, de préférence supérieure à 36%, de préférence supérieure à 37%, peut être obtenue par la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention, et en particulier de l'utilisation d'une poudre de zircone selon l'invention et d'un frittage à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.
- [0149] En mettant en œuvre les caractéristiques préférées de la poudre de zircone selon l'invention et du procédé de fabrication selon l'invention, l'article dentaire peut avantageusement présenter une transmittance supérieure ou égale à 35%, de préférence supérieure à 36%, de préférence supérieure à 37% et/ou inférieure à 60%, de préférence inférieure à 50%, de préférence inférieure à 48%, de préférence inférieure à 45%, de préférence inférieure à 43%.
- [0150] De manière remarquable, un article dentaire selon l'invention présente également une radio-opacité aux rayons X élevée.
- [0151] De préférence, l'article dentaire présente une masse volumique relative supérieure à 99,5%, de préférence supérieure à 99,6%, de préférence supérieure à 99,7%, de préférence supérieure à 99,8%, de préférence supérieure à 99,9%, la masse volumique absolue étant calculée selon la méthode décrite précédemment.
- [0152] De préférence, l'article dentaire présente une masse volumique apparente supérieure

à 6,15 g/cm³, de préférence supérieure à 6,16 g/cm³ et/ou de préférence inférieure à 6,51 g/cm³, de préférence inférieure à 6,45 g/cm³, de préférence inférieure à 6,36 g/cm³, de préférence inférieure à 6,30 g/cm³.

[0153] De préférence, les grains de l'article dentaire présentent une taille moyenne inférieure à 2 µm, de préférence inférieure à 1 µm, de préférence inférieure à 0,9 µm, de préférence inférieure à 0,8 µm, de préférence inférieure à 0,7 µm, et de préférence supérieure à 0,1 µm, de préférence supérieure à 0,2 µm.

[0154] De préférence, l'article dentaire présente une résistance à la flexion 3 points supérieure à 800 MPa, de préférence supérieure à 900 MPa, voire supérieure à 1000 MPa et inférieure à 1500 MPa.

[0155] Dans un mode de réalisation préféré, l'article dentaire présente :

[0156] - une analyse chimique telle que, en pourcentage en masse sur la base des oxydes :

[0157] • $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, au moins partiellement stabilisée(s) avec Yb_2O_3 , Y_2O_3 et leurs mélanges : complément à 100%, avec $\text{HfO}_2 < 2\%$,

[0158] Yb_2O_3 et Y_2O_3 étant présents en des quantités telles que, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 ,

[0159] $3\% \leq \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5\%$, et

[0160] $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1,2\%$, et

[0161] $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1,8\%$,

[0162] • $0,03\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,08\%$, et

• oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 : $< 0,2\%$, et

[0163] - une transmittance, mesurée comme décrit ci-dessus, supérieure ou égale à 34%.

[0164] De préférence dans ce mode de réalisation, l'article dentaire présente une masse volumique relative supérieure à 99,5%, de préférence supérieure à 99,6%, de préférence supérieure à 99,7%, de préférence supérieure à 99,8%, de préférence supérieure à 99,9%.

[0165] Procédé de traitement

[0166] Un procédé de traitement selon l'invention comporte les étapes suivantes :

A) fabrication d'un article dentaire selon l'invention ;

B) introduction de l'article dentaire dans la gueule d'un animal ou dans la bouche d'une personne, et de préférence fixation de l'article dentaire dans ladite gueule ou ladite bouche.

[0167] Le traitement peut être à des fins thérapeutiques, par exemple consister en un traitement orthodontique, ou à des fins non thérapeutiques, par exemple consister en un traitement purement esthétique.

[0168] A l'étape B), l'article dentaire est de préférence fixé, par exemple collé ou vissé, sur une arcade dentaire de ladite personne ou dudit animal.

[0169] Dans un mode de réalisation, l'article dentaire est fixé de manière à être visible,

depuis l'extérieur de la gueule de l'animal ou de la bouche de la personne, lorsque la personne sourit et/ou lorsque l'animal ouvre la gueule ou la personne ouvre la bouche.

[0170] De préférence, l'article dentaire est ensuite maintenu en position pendant une durée supérieure à une semaine, 2 semaines, 10 semaines ou 40 semaines.

Exemples

[0171] Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

[0172] Protocoles de mesure

[0173] Les méthodes suivantes ont été utilisées pour déterminer certaines propriétés des poudres de zircone et des produits frittés obtenus à partir desdites poudres. Elles permettent une excellente simulation du comportement réel en service dans une application dentaire.

[0174] La **masse volumique apparente** des produits frittés est mesurée par pesée hydrostatique.

[0175] Les paramètres de maille nécessaires au calcul de la **masse volumique absolue** de la zircone au moins partiellement stabilisée sont déterminés par diffraction des rayons X sur la surface de l'échantillon à caractériser (l'échantillon n'étant pas broyé sous la forme d'une poudre) au moyen d'un appareil du type D8 Endeavor de la société Bruker. Les paramètres nécessaires à l'acquisition du diagramme de diffraction sont identiques à ceux utilisés pour l'acquisition du diagramme de diffraction nécessaire à la détermination de la fraction de zircone monoclinique.

[0176] Les paramètres de maille a et c sont déterminés après avoir effectué un affinement du diagramme de diffraction à l'aide du logiciel Fullprof disponible sur le site <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>, en utilisant un profil de type pseudo-voigt (avec npr = 5), les paramètres affinés étant les suivants :

- [0177] – le décalage d'échantillon (ou « sample displacement ») à l'aide de la fonction « SyCos »,
- la proportion lorentzienne / gaussienne de la fonction pseudo-voigt à l'aide de la fonction « Shape 1 »,
- les paramètres de largeur à mi-hauteur U, V, W,
- les paramètres d'asymétrie à l'aide des fonctions « Asy1 » et « Asy2 »,
- les points de la ligne de base,

[0178] le groupe d'espace de la maille de zircone quadratique partiellement substituée étant P 42/ n m c (137), considéré identique à celui de la maille de zircone quadratique non substituée.

[0179] L'**analyse chimique** des produits frittés est mesurée par « *Inductively Coupled Plasma* », ou « ICP », pour les éléments dont la teneur ne dépasse pas 0,5%. Pour déterminer la teneur des autres éléments, une perle du produit à analyser est fabriquée en

fondant le produit, puis l'analyse chimique est réalisée par fluorescence X.

- [0180] La **taille moyenne des grains** des produits frittés est mesurée par la méthode de « Mean Linear Intercept ». Une méthode de ce type est décrite dans la norme ASTM E1382. Suivant cette norme, on trace des lignes d'analyse sur des images des produits frittés, puis, le long de chaque ligne d'analyse, on mesure les longueurs, dites « intercepts », entre deux joints de grains consécutifs coupant ladite ligne d'analyse.
- [0181] On détermine ensuite la longueur moyenne « l' » des intercepts « I ».
- [0182] Pour les tests ci-dessous, les intercepts ont été mesurés sur des images, obtenues par microscopie électronique à balayage, d'échantillons de produits frittés, lesdites sections ayant préalablement été polies jusqu'à obtention d'une qualité miroir puis attaquées thermiquement, à une température inférieure de 50°C à la température de frittage, pour révéler les joints de grains. Le grossissement utilisé pour la prise des images est choisi de façon à visualiser environ 100 grains sur une image. 5 images par produit fritté ont été réalisées.
- [0183] La taille moyenne « d » des grains d'un produit fritté est donnée par la relation : $d = 1,56.l'$. Cette formule est issue de la formule (13) de l'article « *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics* » M. I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 52, No.8, pp443-446.
- [0184] La **surface spécifique** d'une poudre est mesurée par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) décrite dans Journal of American Chemical Society 60 (1938), pages 309 à 316.
- [0185] La **taille médiane** d'une poudre est mesurée classiquement à l'aide d'un granulomètre laser de modèle LA950V2 commercialisé par la société Horiba.
- [0186] La **taille moyenne des cristallites de zircon stabilisée**, D, d'une poudre de zircon est déterminée par diffraction des rayons X sur la surface de l'échantillon à caractériser (l'échantillon n'étant pas broyé sous la forme d'une poudre) au moyen d'un appareil du type D8 Endeavor de la société Bruker, à l'aide de l'équation suivante :
- [0187]
$$D = \frac{K\lambda}{\sqrt{(B^2 - b^2)} \cos \theta} \times \frac{1}{10} \times \frac{180}{\pi}$$
- [0188] K étant égal à 0,89, λ étant la longueur d'onde des rayons X, ici égale à 1,5418 Angström, B étant la largeur à mi-hauteur du pic du plan (111) de la zircon stabilisée, en degrés, b étant la largeur à mi-hauteur du pic de l'étalon en silicium monocristallin utilisé, et 2θ étant l'angle du maximum d'intensité du pic correspondant au plan (111) de la zircon stabilisée, en degrés.
- [0189] L'acquisition des diagrammes de diffraction de l'étalon en silicium monocristallin et de l'exemple est réalisée, sur un domaine angulaire 2θ compris entre 5° et 100°, avec un pas de 0,01°, et un temps de comptage de 0,34 s/pas. L'optique avant comporte une fente primaire de 0,3° et une fente de Soller de 2,5°. L'échantillon caractérisé est en

rotation sur lui-même à une vitesse égale à 15 tr/min, avec utilisation du couteau automatique. L'optique arrière comporte une fente de Soller de $2,5^\circ$, un filtre nickel de 0,0125 mm et un détecteur 1D avec une ouverture égale à 4° .

- [0190] Après avoir éliminé la raie $K\alpha_2$, la largeur à mi-hauteur des pics est déterminée à l'aide du logiciel HighScore Plus. La fonction de déconvolution utilisée est une Pseudo-Voigt avec une asymétrie de type Split Width. L'étalon et les échantillons sont déconvolués dans les mêmes conditions.
- [0191] La **transmittance** (en %) des produits frittés des exemples est mesurée à une longueur d'onde du rayonnement incident et du rayonnement transmis égale à 600 nm à température ambiante (20°C) sur des échantillons sous la forme de plaques d'épaisseur égale à 1 mm présentant une rugosité $R_a < 10$ nm, à l'aide d'un spectrophotomètre X-Rite, modèle Color i5 Benchtop, comportant une lampe xénon émettant une lumière incidente calibrée sur l'illuminant étalon D65 et présentant une plage de longueurs d'onde comprise entre 360 nm et 750 nm.
- [0192] La **résistance à la rupture en flexion 3 points** est déterminée sur des barrettes de produit fritté présentant les dimensions $25 \times 6,7 \times 3$ mm³, lesdites barrettes se trouvant sur des supports espacés de 20 mm et centrés par rapport à la longueur de ladite barrette lors de l'essai de flexion, la charge étant appliquée avec une vitesse de déplacement égale à 0,5 mm/min.
- [0193] La **résistance au vieillissement hydrothermal** des produits frittés des exemples est évaluée par la méthode suivante.
- [0194] Chaque échantillon, présentant la forme d'un disque de diamètre égal à 25 mm et d'épaisseur égale à 2 mm, est poli sur une des grandes faces à l'aide d'un disque de papier abrasif présentant une taille de particules abrasives égale à 3 μm . Le polissage est réalisé de manière à ne pas générer de zircon monoclinique sur la surface polie.
- [0195] Les échantillons polis sont ensuite soumis à un test de vieillissement accéléré selon le protocole suivant : les échantillons sont placés dans un creuset en téflon de diamètre égal à 80 mm et de contenance égale à 0,5 litre. Ledit creuset est placé dans un autoclave de diamètre égal à 100 mm et de contenance égale à 1 litre. 100 ml d'eau sont ajoutés dans l'autoclave, en dehors du creuset. L'autoclave est fermé et le tout est porté à une température de 135°C pendant 5 heures, à pression autogène.
- [0196] Avant essai, tous les produits frittés des exemples sont complètement stabilisés. La mesure de la fraction de zircon monoclinique, comme décrit précédemment, sur les échantillons ayant subi le traitement en autoclave, fournit donc directement une mesure de la résistance au vieillissement hydrothermal.
- [0197] Protocole de fabrication
- [0198] Le produit fritté de l'exemple 1, comparatif, a été obtenu à partir de la poudre de zircon se présentant sous la forme de granules de taille médiane égale à 48 μm , et

présentant après déliantage thermique sous air à 500°C pendant 3 heures, les caractéristiques figurant dans le tableau 1.

- [0199] Le produit fritté de l'exemple 2, comparatif, a été obtenu à partir de la poudre de zircone se présentant sous la forme de granules de taille médiane égale à 52 μm , et présentant après déliantage thermique sous air à 500°C pendant 3 heures, les caractéristiques figurant dans le tableau 1.
- [0200] La poudre de zircone de l'exemple 3, selon l'invention, ayant permis d'obtenir le produit fritté de l'exemple 3, a été fabriquée par le procédé suivant.
- [0201] Un oxychlorure de zirconium est ajouté à de l'eau déminéralisée, en une quantité telle que la concentration molaire en zirconium soit égale à 0,5 mol/l. Sont ajoutés ensuite une poudre de Yb_2O_3 de pureté massique supérieure à 99,99% et présentant une taille médiane égale à 5,8 μm et une poudre d' Y_2O_3 , de pureté massique supérieure à 99,999% et présentant une taille médiane égale à 6,6 μm , en une teneur égale à 1,85 mol% et 1,78 mol%, respectivement, sur la base de la teneur en Yb_2O_3 , en Y_2O_3 et en équivalent zircone apporté par l'oxychlorure de zirconium. Puis une thermo-hydrolyse est réalisée dans un réacteur étanche à une température égale à 140°C, à pression autogène (la surpression étant sensiblement égale à 3 bar). La durée du traitement de thermo-hydrolyse est égale à 6 heures. Le pH de la suspension obtenue est porté à une valeur supérieure à 9 par l'ajout d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20% massiques. La suspension obtenue est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre-presse et rincée à l'eau déminéralisée.
- [0202] Les particules sont ensuite séchées à 600°C pendant 3 heures. Puis les particules sont calcinées sous air à 1080°C, le temps de maintien à cette température étant égal à 3 heures. Après calcination, une poudre d'alumine de pureté massique supérieure à 99,99% et présentant une taille médiane égale à 0,2 μm est ajoutée à la poudre calcinée, puis l'ensemble est broyé à l'aide d'un broyeur à billes.
- [0203] Les caractéristiques de la poudre de zircone de l'exemple 3 figurent dans le tableau 1.
- [0204]

[Tableaux1]

Poudre	Exemple 1(*)	Exemple 2(*)	Exemple 3
Analyse chimique en pourcentages en masse sur la base des oxydes			
ZrO ₂ +HfO ₂ +Yb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	Complément à 100%		
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,04
oxydes autres que ZrO ₂ , HfO ₂ , Yb ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ et Al ₂ O ₃	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Analyse chimique en pourcentages molaires sur la base de ZrO ₂ + HfO ₂ + Yb ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃			
Yb ₂ O ₃	0	0	1,85
Y ₂ O ₃	3,10	4,10	1,78
Yb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	3,10	4,10	3,63
Autres caractéristiques de la poudre			
Surface spécifique (m ² /g)	11,5	9,0	9,4
Taille médiane D ₅₀ (µm)	0,13	0,14	0,15
Taille moyenne de cristallites de zircon stabilisée (en nm)	32	36	42

[0205] (*) : exemple hors invention

[0206] Des granules de la poudre de zircon selon l'exemple 3 sont ensuite réalisés par atomisation séchage d'une suspension contenant 50% en masse d'eau, 50% en masse de la poudre selon l'exemple 3, la suspension contenant également 3% d'alcool polyvinyle et 1% de polyéthylène glycol 3000, les pourcentages d'alcool polyvinyle et de PEG3000 étant des pourcentages en masse sur la base de la masse de la poudre de zircon selon l'exemple 3. La poudre de granules obtenue présente une taille médiane égale à 56 µm et un poids au litre non tassé égal à 1,4 g/cm³.

[0207] Pour chacun des exemples, la poudre de granules est mise en forme par pressage uniaxial à une pression égale à 100 MPa, sous la forme de disques de diamètre égal à 32 mm et d'épaisseur égale à 2,5 mm, à l'exception des barrettes nécessaires pour les mesures de module de rupture, qui présentent une forme parallélépipédique dont la longueur est égale à 32 mm, la largeur égale à 8 mm et l'épaisseur égale à 4 mm.

[0208] Les préformes obtenues sont ensuite transférées dans un four de frittage où elles sont portées, à une vitesse de 100°C/h, jusqu'à 400°C, maintenues à cette température pendant 2 heures, puis portées à une vitesse de 100°C/h jusqu'à 1530°C, et maintenues

à cette température pendant 2 heures. La descente en température est effectuée par refroidissement naturel.

[0209] Le frittage conduit à un retrait des échantillons.

[0210] Résultats

[0211] Les résultats obtenus pour les produits frittés fabriqués à partir des poudres de zircon des exemples 1 à 3 sont résumés dans le tableau 2 suivant.

[0212] [Tableaux2]

Produit fritté	Exemple 1(*)	Exemple 2(*)	Exemple 3
Analyse chimique en pourcentages en masse sur la base des oxydes			
ZrO ₂ +HfO ₂ +Yb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	Complément à 100 %		
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,04
oxydes autres que ZrO ₂ , HfO ₂ , Yb ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ et Al ₂ O ₃	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Analyse chimique en pourcentages molaires sur la base de ZrO ₂ + HfO ₂ + Yb ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃			
Yb ₂ O ₃	0	0	1,85
Y ₂ O ₃	3,10	4,10	1,78
Yb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	3,10	4,10	3,63
Autres caractéristiques du produit fritté			
Transmittance (%)	37,8	38,7	38,7
Masse volumique apparente (g/cm ³)	6,08	6,06	6,22
Masse volumique relative (%)	n.d.	n.d.	> 99,9
Taille moyenne de grains (µm)	0,43	0,56	0,57
Fraction de zircon monoclinique (%)	< 5	< 5	< 5
Résistance en flexion 3 points (MPa)	1060	1025	1020
Résistance au vieillissement hydrothermal (fraction de zircon monoclinique après essai, en %)	35	20	14

[0213] (*) : exemple hors invention

[0214] n.d. : non déterminé

[0215] Les produits frittés des exemples 1 à 3 présentent une teneur totale en oxydes de cobalt exprimée sous la forme CoO, en oxydes de fer exprimée sous la forme Fe₂O₃, en

oxydes de manganèse exprimée sous la forme MnO , en oxyde de chrome exprimé sous la forme Cr_2O_3 , en oxyde de nickel NiO , en oxydes de cuivre exprimée sous la forme CuO , en oxyde de praséodyme, en oxyde d'erbium, et en oxydes de plusieurs de ces éléments inférieure à 0,005%.

- [0216] Une comparaison des produits frittés montre que le produit fritté selon l'exemple 3 présente après essai de vieillissement hydrothermal, une fraction de zircone monoclinique égale à 14%, c'est-à-dire 2,5 fois inférieure à celle du produit fritté selon l'exemple 1, égale à 35%, et 1,4 fois inférieure à celle du produit fritté selon l'exemple 2, égale à 20%, tous ces produits, ayant subi le même traitement thermique de frittage et présentant une teneur en alumine sensiblement identique, étant avantageusement comparables.
- [0217] De manière surprenante, on constate que la fraction de zircone monoclinique après essai de vieillissement hydrothermal de l'exemple 3 selon l'invention, égale à 14%, est inférieure à celle de l'exemple comparatif 2, égale à 20%, alors même que l'exemple 2 comporte plus de stabilisant. Les inventeurs attribuent ce résultat inattendu à la présence d'oxyde d'ytterbium selon l'invention.
- [0218] Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention permet ainsi de fabriquer un article dentaire présentant une résistance au vieillissement hydrothermal élevée, parfaitement adaptée à une application dentaire.
- [0219] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples et modes de réalisation décrits ci-dessus.

Revendications

- [Revendication 1] Poudre destinée à la fabrication d'un article dentaire fritté, la poudre présentant
- une analyse chimique telle que, en pourcentages en masse sur la base des oxydes :
 - Al_2O_3 : $\leq 0,2\%$,
 - oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 : $< 0,5\%$,
 - $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$: complément à 100%, avec $\text{HfO}_2 < 2\%$, les teneurs en Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , étant telles que $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1\%$, $0,5\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 2\%$, et $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5,5\%$,
 - une surface spécifique supérieure ou égale à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $16 \text{ m}^2/\text{g}$, et
 - une taille médiane supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieure ou égale à $0,7 \mu\text{m}$.
- [Revendication 2] Poudre selon la revendication précédente, dans laquelle ladite teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à $1,2\%$.
- [Revendication 3] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite teneur en Yb_2O_3 est inférieure ou égale à $3,5\%$.
- [Revendication 4] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite teneur en Y_2O_3 est inférieure à $1,8\%$.
- [Revendication 5] Poudre selon la revendication précédente, dans laquelle ladite teneur en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 1% .
- [Revendication 6] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la somme desdites teneurs en Yb_2O_3 et en Y_2O_3 est supérieure ou égale à 3% et/ou inférieure ou égale à 5% .
- [Revendication 7] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite teneur en Yb_2O_3 est supérieure ou égale à ladite teneur en Y_2O_3 .
- [Revendication 8] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,03\%$, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [Revendication 9] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,10\%$, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
- [Revendication 10] Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle

- les dites teneurs en Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , sont telles que $3\% \leq \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5\%$, $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1,2\%$ et $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1,8\%$,
- la teneur en Al_2O_3 , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, est telle que $0,03\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,08\%$,
- la teneur en oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 , en pourcentage en masse sur la base des oxydes, est inférieure à $0,2\%$,
- la surface spécifique est supérieure ou égale à $8 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $12 \text{ m}^2/\text{g}$, et
- la taille médiane est supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieure ou égale à $0,3 \mu\text{m}$.

- [Revendication 11] Produit intermédiaire constitué de particules liées au moyen d'un produit organique, lesdites particules formant ensemble, après déliantage du produit intermédiaire, une poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 12] Procédé de fabrication d'un article dentaire, ledit procédé comportant les étapes suivantes :
- a) préparation et mise en forme d'une charge de départ comportant une poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, optionnellement sous la forme d'un produit intermédiaire selon la revendication 11, de manière à obtenir une préforme dentaire ;
 - b) frittage de ladite préforme dentaire à une température supérieure ou égale à 1400°C , de manière à obtenir un article dentaire.
- [Revendication 13] Article dentaire fritté présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages en masse sur la base des oxydes :
- Al_2O_3 : $\leq 0,2\%$,
 - oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 : $< 0,5\%$,
 - $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$: complément à 100% , avec $\text{HfO}_2 < 2\%$, les teneurs en Yb_2O_3 et Y_2O_3 , en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , étant telles que $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1\%$, $0,5\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 2\%$, et $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 5,5\%$, ZrO_2 étant au moins en partie stabilisé avec Yb_2O_3 , et optionnellement avec Y_2O_3 ,
- l'article dentaire présentant une transmittance supérieure ou égale à 34% , la transmittance étant le rapport I_t / I_i , dans lequel
- I_i désigne l'intensité du rayonnement de longueur d'onde de 600 nm d'une lumière calibrée sur l'illuminant étalon D65 et projetée, à température de 20°C , sur une plaque extraite dudit article dentaire et

présentant une épaisseur égale à 1 mm, et,

- I_l désigne l'intensité du rayonnement de longueur d'onde de 600 nm de ladite lumière après qu'elle a traversé ladite plaque, les surfaces traversées par ledit rayonnement ayant une rugosité R_a inférieure à 10 nm.

[Revendication 14]

Article dentaire selon la revendication précédente, dans lequel :

- $1,2\% \leq Yb_2O_3 \leq 4,2\%$, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , et/ou

- $3\% \leq Yb_2O_3 + Y_2O_3 \leq 5\%$, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , et/ou

- $Y_2O_3 < 1,8\%$, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 et Y_2O_3 , et/ou

- $0,02\% \leq Al_2O_3 \leq 0,10\%$, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et/ou

- la teneur en oxydes autres que ZrO_2 , HfO_2 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 et Al_2O_3 est inférieure à 0,2%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et/ou

- la transmittance est supérieure à 36%, et/ou

- la transmittance est inférieure à 48%, et/ou

- la masse volumique relative est supérieure à 99,5%, et/ou

- la taille moyenne de grains est supérieure à 0,1 μm et inférieure à 1 μm .

[Revendication 15]

Article dentaire selon l'une des deux revendications précédentes, choisi dans le groupe constitué d'un inlay core, d'un onlay, d'un implant dentaire, d'une dent artificielle, d'une bague orthodontique, ou une partie desdits dent artificielle, bague orthodontique ou inlay core.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

CN 101 045 631 A (SHANGHAI INST SILICATE CAS [CN]) 3 octobre 2007 (2007-10-03)

N. A. MIKHAILINA ET AL: "Ceramic on the basis of tetragonal zirconium dioxide for restoration dentistry",
INORGANIC MATERIALS: APPLIED RESEARCH,
vol. 1, no. 4, octobre 2010 (2010-10),
pages 335-338, XP055712463,
Moscow
ISSN: 2075-1133, DOI:
10.1134/S207511331004012X

US 5 656 564 A (NAKAYAMA SUSUMU [JP] ET AL) 12 août 1997 (1997-08-12)

US 10 273 191 B2 (TOSOH CORP [JP])
30 avril 2019 (2019-04-30)

CN 107 226 695 A (HANGZHOU ERRAN TECH CO LTD) 3 octobre 2017 (2017-10-03)

WO 2013/055432 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; KOLB BRANT U [US] ET AL.) 18 avril 2013 (2013-04-18)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT