



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 669 519 A5

⑤① Int. Cl.4: A 61 K 6/02

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 1296/86

㉒ Date de dépôt: 03.04.1986

③① Priorité(s): 05.04.1985 JP 60-71064

㉔ Brevet délivré le: 31.03.1989

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 31.03.1989

⑦③ Titulaire(s):  
G-C Dental Industrial Corp., Itabashi-ku/Tokyo  
(JP)  
Haruyuki Kawahara, Moriguchi-shi/Osaka-fu  
(JP)

⑦② Inventeur(s):  
Kawahara, Haruyuki, Moriguchi-shi/Osaka-fu  
(JP)  
Takeda, Shoji, Ibaraki-shi/Osaka-fu (JP)  
Oshima, Hiroshi, Sakai-shi/Osaka-fu (JP)  
Tomioka, Kentaro, Chofu-shi/Tokyo (JP)  
Akahane, Shoji, Higashikurume-shi/Tokyo (JP)  
Yoshii, Eiichi, Itabashi-ku/Tokyo (JP)  
Hirota, Kazuo, Ohta-ku/Tokyo (JP)

⑦④ Mandataire:  
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ **Compositions pour ciment dentaire.**

⑤⑦ La composition pour ciment dentaire comprend une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant au moins deux poudres, a) 100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20 % en poids à 70 % en poids d'oxyde de calcium de 30 % en poids à moins de 80 % en poids d'oxyde d'aluminium et 0,01 à 5 % en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70 % en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

## REVENDEICATIONS

1. Composition pour ciment dentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant au moins deux poudres: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium, de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et de 0,01 à 5% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition A et/ou B contient un milieu contrastant aux rayons X.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium, de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et de 0,01 à 5% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques est revêtu d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

4. Composition selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que la viscosité d'une solution aqueuse de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenue dans ladite composition B est de  $5 \times 10^{-3}$  à 5 Pa · s.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, contenue dans ladite composition B, est au moins une substance choisie dans le groupe comprenant la polyvinyl pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, le polyacrylate de sodium et le polyméthacrylate de sodium.

6. Procédé de préparation d'une composition pour ciment dentaire, caractérisé en ce que l'on prépare une composition A par mélange d'au moins deux poudres: a) 100 parties en poids d'une poudre obtenue par réaction de plus de 20% à 70% en poids d'oxyde de calcium avec 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et traitée en surface avec 0,01 à 5% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou inorganiques, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, à cette composition A étant ajoutée une composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on ajoute à ladite composition A et/ou B un milieu contrastant aux rayons X.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que ladite poudre obtenue par réaction de plus de 20% à 70% en poids d'oxyde de calcium avec 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et traitée en surface avec 0,01 à 5% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques est revêtu d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, contenue dans ladite composition B, est au moins une substance choisie dans le groupe comprenant la polyvinyl pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, le polyacrylate de sodium et le polyméthacrylate de sodium.

10. Composition pour ciment dentaire, obtenue par le procédé selon l'une des revendications 7 à 9.

## DESCRIPTION

L'invention se rapporte, de façon générale, à une composition pour ciment dentaire et, plus particulièrement, à une composition

pour ciment dentaire convenant au mieux pour le coffrage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités et des canaux radiculaires. L'invention concerne plus particulièrement une composition pour ciment dentaire comprenant une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant au moins deux poudres: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium, de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium, et de 0,01 à 5% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

Les ciments dentaires sont des produits couramment utilisés dans de vastes domaines de l'art dentaire. Ils sont utilisés par exemple comme agents de prise pour les appareils prothétiques et orthodontiques, pour l'obturation dans la restauration de cavités atteintes par des caries, pour les revêtements, les fonds de cavités, le coffrage pulpaire, la recharge, l'obturation des canaux, etc. Parmi les ciments dentaires, le ciment au phosphate de zinc, le ciment au polycarboxylate, le ciment ionomère de verre, etc., présentent des propriétés physiques relativement bonnes. Toutefois, la prise pour ces ciments se fait à la suite d'une réaction entre des acides et des bases. Du fait que des acides sont utilisés dans ces systèmes, ils ne peuvent être utilisés à proximité de la pulpe dentaire vivante, en raison de l'action irritante exercée par ces acides. Actuellement, des ciments à l'oxyde de zinc-eugéol, à l'hydroxyde de calcium, etc., sont utilisés comme produits pour le coffrage pulpaire en des régions voisines de la pulpe dentaire. En particulier, le ciment à l'hydroxyde de calcium est utilisé comme produit pour le coffrage pulpaire direct. Ces ciments étant présumés présenter un effet pharmacologique, ils peuvent être utilisés sans inquiétude à divers degrés comme produits pour le coffrage pulpaire. Un problème se présente toutefois du fait qu'ils possèdent des propriétés physiques, telles qu'une faible résistance à l'écrasement et une solubilité élevée, qui sont insuffisantes pour le produit de base. Lorsque le ciment à l'hydroxyde de calcium est utilisé comme produit pour le coffrage pulpaire ou comme produit de revêtement, par exemple dans une cavité très profonde, il est nécessaire de préparer une base dite «base de ciment» avec un ciment ionomère de verre, un ciment au phosphate de zinc et un ciment au polycarboxylate, chacune de ces bases ayant une résistance à l'écrasement relativement élevée, par suite de sa faible résistance, ce qui entraîne une manipulation compliquée.

L'hydroxyde de calcium de type courant est préparé par réticulation de l'hydroxyde de calcium avec l'ester de l'acide salicylique. Bien que ce produit présente une faible résistance, il possède la propriété de durcir dans une certaine mesure. Toutefois, ce produit présente, sous sa forme pâteuse, des propriétés hydrophobes si prononcées qu'il manque d'affinité vis-à-vis des dents. Cela entraîne des problèmes liés à l'interface dudit produit avec les dents.

À la suite d'études approfondies entreprises sur une large échelle, sur les ciments pour coffrage pulpaire de la technique connue présentant de tels problèmes, on a trouvé que ces problèmes étaient résolus de façon inattendue grâce à une composition pour ciment dentaire comprenant une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant au moins deux poudres: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium, 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et de 0,01 à 5% en poids d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

Il est entendu que la présente invention englobe une composition pour ciment dentaire contenant en outre un milieu contrastant aux rayons X. Il est également entendu que le fait de revêtir une «poudre

contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium, de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et d'au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des acides organiques et/ou des acides inorganiques, en une quantité de 0,01 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de ladite poudre», d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau contribue largement à améliorer les propriétés de manipulation et l'aptitude à la conservation de la poudre.

En d'autres termes, la composition selon l'invention présente une résistance à l'écrasement bien plus élevée et une solubilité réduite, comparativement au ciment à l'hydroxyde de calcium existant. En raison de sa résistance à l'écrasement particulièrement élevée, la composition de la présente invention permet d'appliquer un coiffage pulpaire, un revêtement et un fond de cavité avec le même produit et rend la manipulation si facile que la durée requise pour le traitement clinique se trouve réduite. Une bouillie homogénéisée obtenue à partir de la composition selon l'invention présente en outre une aptitude à l'écoulement appropriée et d'excellentes propriétés de manipulation. De plus, les propriétés hydrophiles de composition selon l'invention procurent comme autre avantage une étroite adhérence aux dents, en raison de son excellente affinité pour celles-ci. En même temps, la composition de l'invention présente l'avantage supplémentaire d'avoir une très bonne aptitude à la conservation, cela bien que la poudre soit basique.

La «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium» se réfère à une poudre contenant de l'aluminate de calcium, qui peut être facilement préparée avec des produits de départ contenant du calcium et de l'aluminium, selon le procédé habituel. Cette poudre peut être obtenue par exemple en amenant à réagir une substance contenant du calcium, telle que le carbonate, l'hydroxyde ou l'oxyde de calcium, avec une substance contenant de l'aluminium, telle que l'hydroxyde, le carbonate ou l'oxyde d'aluminium, à des températures élevées, puis en procédant au frittage ou à la fusion du produit de la réaction, après quoi on refroidit et on pulvérise ce produit. Le frittage ou la fusion peut se faire suivant le procédé habituel connu. Les quantités appropriées d'agents auxiliaires peuvent alors être utilisées. Suivant les conditions appliquées, le calcium et l'aluminium contenus dans la poudre précitée forment, en plus de  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , des composés tels que  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Il y a lieu de noter que l'addition de quantités appropriées d'autres oxydes, fluorures, chlorures, sulfates, phosphates, carbonates et analogues est acceptable sans difficulté. Ces substances sont utilisées comme auxiliaires de frittage ou comme fondants, ce qui contribue dans une large mesure à réduire le temps de production. Les substances ajoutées peuvent comprendre des oxydes tels que, par exemple, la silice, l'oxyde de strontium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde ferrique, ainsi que des fluorures, chlorures, sulfates, phosphates et analogues, de calcium, aluminium, strontium, sodium, potassium et analogues. Il n'y a pas de limite particulière imposée à la poudre selon l'invention, pour autant qu'elle renferme plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium. La teneur en oxyde de calcium de ladite poudre est de préférence comprise entre plus de 20% en poids à 70% en poids. Un intervalle préféré se situe entre 25 et 50% en poids. Lorsque la quantité d'oxyde de calcium n'est pas supérieure à 20%, la réaction de durcissement s'effectue trop lentement. D'autre part, lorsque cette quantité est supérieure à 70%, le durcissement de la pâte de ciment est si rapide qu'il réduit le temps de manipulation dans une mesure extrême et, en même temps, diminue sa résistance. La proportion d'oxyde d'aluminium dans ladite poudre se situe de préférence dans un intervalle compris entre 30% en poids et moins de 80% en poids par rapport au poids total, une préférence particulière étant toutefois donnée à un intervalle de 50% en poids à 75% en poids.

Lorsque la quantité d'oxyde d'aluminium n'est pas supérieure à 30%, on observe une diminution de la résistance du produit durci en

ciment. D'autre part, lorsque cette quantité est supérieure à 80% en poids, la réaction de durcissement de la pâte de ciment mélangée est trop lente et sans intérêt pratique. Le fait que la poudre frittée à une telle température élevée soit facilement affectée par l'humidité atmosphérique et le dioxyde de carbone dû à la forte basicité pose un problème de conservation de cette poudre pendant une période prolongée.

Toutefois, conformément à l'invention, on a trouvé que le problème du retard intervenant dans la période de durcissement pouvait être résolu en mettant la poudre d'aluminate de calcium en présence d'au moins une substance acide à partir d'acides organiques et/ou d'acides inorganiques, de façon que cette poudre soit traitée en surface par cette substance, améliorant ainsi son aptitude à la conservation. On a trouvé en outre qu'un tel traitement de la poudre d'aluminate de calcium par lesdites substances acides augmentait la fluidité du ciment durant le mélange, facilitant ainsi ledit mélange et améliorant les propriétés de manipulation, telles que la prolongation du temps prévu pour la manipulation. De meilleurs résultats peuvent être obtenus en mélangeant uniquement la poudre d'aluminate de calcium avec les substances acides. Toutefois, des résultats plus avantageux sont obtenus en amenant à réagir la surface de la poudre d'aluminate de calcium avec les acides organiques et/ou les acides inorganiques pour former des sels d'acides organiques et/ou inorganiques. Les «acides organiques et inorganiques» utilisés dans la présente invention se réfèrent à des substances présentant une acidité et toute substance acide peut produire un certain effet. Des acides préférés comprennent des acides organiques tels que, par exemple, les acides stéarique, isostéarique, 2-hydroxystéarique, dimère, salicylique, acétylsalicylique, tartrique, citrique, amino (glycine, alanine, aspartique, lysine, etc.), glutarique, adipique, pimélique, sébacique, subérique, décandicarboxylique, caproïque, caprique, myristique, undécanoïque, pélargonique, cyclohexane carboxylique, laurique, palmitique ou analogues, et des acides inorganiques tels que les acides phosphorique, pyrophosphorique, chlorhydrique ou analogues. L'invention peut également comprendre des sels présentant une acidité. Par exemple, les phosphates mono- ou dibasiques sont également des substances acides et sont donc prévus dans l'invention. Parmi ces substances acides, une préférence particulière est donnée à l'acide phosphorique, aux phosphates monobasiques, à l'acide pyrophosphorique, à l'acide salicylique, à divers aminoacides, à l'acide myristique, à l'acide isostéarique et analogues. Ces substances acides peuvent uniquement être mélangées, dans un mortier, avec la poudre contenant l'aluminate de calcium. En variante, on peut les dissoudre ou les mettre en suspension dans l'eau ou des solvants organiques tels que, par exemple, alcool, benzène, éther ou cétone, pour le traitement en surface de la poudre contenant l'aluminate de calcium. Il est alors indispensable d'éliminer le solvant par évaporation et de sécher la poudre. Comme déjà mentionné, il est préférable qu'une certaine réaction ait lieu entre ces substances acides et la surface de la «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium». Dans ce cas toutefois, aucun problème ne se présente, même lorsque d'autres substances contenues dans la composition A, à savoir l'hydroxyde de calcium et un milieu contrastant aux rayons X, sont traitées en même temps que les substances acides. De préférence, la quantité d'au moins une substance choisie à partir des acides organiques et/ou inorganiques et utilisée dans l'invention se situe dans un intervalle de 0,01 à 5% en poids pour 100 parties en poids de la «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium». Pour une quantité inférieure à 0,01% en poids, aucune amélioration n'est apportée aux propriétés de manipulation et à l'aptitude à la conservation tandis que, pour une quantité supérieure à 5% en poids, la période de temps requise pour le durcissement est si longue qu'il y a diminution des propriétés physiques.

Aucune limitation critique n'est imposée à la granulométrie de la poudre d'hydroxyde de calcium utilisée. Il sera toutefois préférable,

pour l'usage courant, que cette poudre passe à travers un tamis de 80 mesh (largeur de maille: 0,177 mm) et, plus avantageusement, à travers un tamis de 120 mesh (largeur de maille: 0,125 mm). L'hydroxyde de calcium exerce un effet pharmaceutique et est connu comme favorisant la croissance de la dentine secondaire. Lorsqu'il est utilisé conjointement avec le produit de coiffage pulpaire selon l'invention, des effets similaires sont escomptés. L'incorporation d'hydroxyde de calcium entraîne en outre une amélioration de la résistance à l'écrasement de la masse de ciment durci. De préférence, la quantité d'hydroxyde de calcium contenu dans la composition A est de 2 à 70 parties en poids pour 100 parties en poids de la «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium». A une quantité inférieure à 2 parties en poids, l'oxyde de calcium ne produit pas son propre effet, tandis qu'à une quantité supérieure à 70 parties en poids, on observe un retard dans le temps de prise initiale avec, comme conséquence, une diminution de la résistance à l'écrasement.

Les milieux contrastants aux rayons X utilisés dans l'invention ne sont soumis à aucune limitation critique et se réfèrent à des substances ayant une aptitude de contraste aux rayons X. Toutefois, étant donné que le degré d'absorption des rayons X est d'autant plus élevé que le nombre atomique est plus grand, on utilise habituellement une substance de nombre atomique relativement grand et de toxicité réduite. On peut utiliser par exemple des poudres de métaux, des poudres d'alliage, des oxydes tels que l'oxyde d'yttrium et des oxydes de zinc, des sels tels que le sulfate de baryum, le tungstate de calcium et l'oxycarbonate de bismuth, l'iodoforme, etc. Habituellement, ces milieux contrastants aux rayons X peuvent être contenus dans la composition A pour l'emploi, du fait qu'ils sont souvent insolubles dans l'eau. Toutefois, dans certains cas, ils peuvent être incorporés à la composition B. En d'autres termes, les milieux contrastants aux rayons X, qu'ils soient ou non solubles dans l'eau, peuvent être mis en suspension dans la composition B pour l'emploi. Dans certains cas, les milieux contrastants aux rayons X peuvent être mélangés, frittés et fondus avec une «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium» dans la composition A lorsque ladite «poudre» est préparée par frittage ou fusion. Il y a lieu de noter que les propriétés contrastantes sont conférées à une «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium».

Les compositions de l'invention, exemptes de milieu contrastant aux rayons X, sont également utilisables eu égard à leurs propriétés physiques. A vrai dire, les propriétés physiques du ciment durci ne sont en aucune façon réduites en présence de milieux contrastants aux rayons X comparativement aux compositions exemptes de tels milieux. Toutefois, lorsque les dentistes utilisent les compositions de l'invention pour des usages réellement cliniques, c'est-à-dire pour le coiffage pulpaire, le revêtement ou l'obturation des canaux radiculaires, les propriétés contrastantes conférées au produit facilitent le diagnostic après traitement et constituent l'une des exigences que doit avoir ledit produit. De préférence, les milieux contrastants aux rayons X sont présents dans les compositions de l'invention en une quantité de 10 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition. A une quantité inférieure à 10%, on observe un effet contrastant réduit ou limité, tandis qu'à une quantité supérieure à 50%, on observe une chute des propriétés physiques. Un intervalle de 10 à 40% en poids sera habituellement préféré. Il y a lieu de noter que les compositions de l'invention peuvent également être appliquées comme produits pour l'obturation des canaux radiculaires, en raison de leur bonne affinité pour les tissus vivants; elles peuvent toutefois contenir 50% ou plus du milieu contrastant, du fait de la nécessité d'avoir une résistance à l'écrasement élevée.

Dans la présente invention, revêtir les «100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids

d'oxyde d'aluminium et traitée en surface avec 0,01 à 5% en poids d'au moins une substance choisie à partir d'acides organiques et/ou d'acides inorganiques» contenue dans la composition A, d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, signifie que la «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium», traitée sur sa surface par la substance acide, est en outre revêtue de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau. Le revêtement de cette poudre par la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau permet d'améliorer les propriétés de manipulation durant le mélange. En d'autres termes, une période de temps prévue pour la manipulation durant le mélange est rendue appropriée sans empêcher le durcissement ou la solidification. Un autre avantage réside dans l'amélioration de l'aptitude à la conservation de cette poudre. Il est bien entendu que, lorsque la poudre contenue dans la composition A est revêtue de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, le revêtement simultané ou individuel d'autres substances contenues dans cette poudre (à savoir hydroxyde de calcium, substances acides et milieu contrastant aux rayons X) par une telle substance ne présente aucun problème. De telles substances de haut poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent utilement comprendre l'acide polyacrylique, le polyacrylate de sodium, la polyéthylène imine, l'alcool polyvinylique, le polyéthylène glycol, l'oxyde de polyéthylène, la polyvinyl pyrrolidone, la carboxyméthyl cellulose, la méthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose, l'acétate et phtalate de cellulose, l'alginate de sodium (ou de potassium), la gomme arabique, etc. Parmi ces composés, la préférence sera donnée à la polyvinyl pyrrolidone, au polyacrylate de sodium et à l'hydroxypropyl cellulose. Ces substances de haut poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent être déposées sur la surface de la poudre suivant un procédé conventionnel. Par exemple, après mélange dans un broyeur à billes, de telles substances peuvent être déposées de façon mécanique et chimique sur la surface de la poudre. En variante, une telle substance peut être dissoute ou mise en suspension dans un solvant tel qu'un alcool, l'acétone ou l'eau, puis la solution obtenue est mélangée avec la masse pulvérisée, après quoi le solvant est éliminé par séchage, etc. Dans ce cas, au moins une substance choisie à partir des acides organiques et/ou des acides inorganiques précités peut être dissoute ou mise en suspension en même temps dans le même solvant, de manière à traiter simultanément la surface de la «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% d'oxyde d'aluminium», sans aucune difficulté. La substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, utilisée pour le revêtement, peut présenter un poids moléculaire de 1000 à 1 000 000; un poids moléculaire préféré se situera toutefois dans un intervalle de 1000 à 100 000. Dans le cas d'un trop grand poids moléculaire, la poudre ne peut être uniformément enrobée. Dans le cas d'un trop faible poids moléculaire, un autre inconvénient se présente, selon lequel, à moins d'utiliser une grande quantité d'enrobage, on n'obtient aucun effet remarquable, de sorte que les propriétés physiques, telles que la résistance à l'écrasement, sont altérées. D'une manière suffisante, la proportion de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau ne peut être habituellement supérieure à 5% en poids, par rapport au poids total de la masse pulvérisée à enrober, mais se situe de préférence dans un intervalle compris entre 0,05 et 2% en poids.

La composition A, dans la composition de la présente invention, présente des propriétés hydrauliques et forme une masse durcie après avoir été mélangée à l'eau. On peut donc utiliser la composition de l'invention de façon satisfaisante uniquement par simple mélange avec de l'eau. On a toutefois trouvé, de façon inattendue, que la résistance de la masse durcie est accrue par incorporation de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau dans la composition B. En outre, la période de temps prévue pour la manipulation peut être prolongée sans qu'il y ait un retard quelconque dans le temps de prise initiale. La composition B présentera de préférence une certaine viscosité, le mélange devenant alors plus facile.

Comme dans le cas de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau pour le revêtement de la composition A, diverses substances de haut poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent être utilisées pour la composition B. Parmi celles-ci, la polyvinyl pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, le polyacrylate de sodium et le polyoxyméthacrylate de sodium sont particulièrement préférés. Le poids moléculaire de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau utilisée est compris de préférence entre 1000 et 1 000 000 et, plus avantageusement, entre 1000 et 100 000. Un trop grand poids moléculaire inhibe les réactions d'hydratation et de durcissement entre une solution aqueuse de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau et la poudre de ciment, réduit l'avantage des propriétés de durcissement initial, de sorte que le durcissement est ralenti et risque d'entraîner une diminution sensible de la résistance. Un poids moléculaire inférieur à 1000 ne contribue en rien à améliorer la résistance à l'écrasement. La proportion de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau contenue dans la composition B peut être convenablement choisie dans un intervalle de 0,01 à 70% en poids, suivant le poids moléculaire de ladite substance. La viscosité de la composition B est de préférence comprise entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (5 et 5000 cP). Toutefois, un intervalle de viscosité plus avantageux est compris entre  $10^{-2}$  et  $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (10 et 2000 cP).

Aucune limitation particulière n'est imposée en ce qui concerne le rapport poudre/liquide de la composition A/B. Bien qu'elle puisse être choisie en fonction de l'usage clinique, la composition A pourra être habituellement utilisée à raison de 1,5 à 5,0 g pour 1 g de la composition B.

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux exemples ci-après, donnés sans aucun caractère limitatif.

#### Exemple 1

200 g d'hydroxyde d'aluminium et 100 g de carbonate de calcium sont soigneusement mélangés dans un mortier en porcelaine. Les poudres mélangées obtenues sont chargées dans un creuset en platine et frittées à  $1300^\circ \text{C}$  pendant 5 heures au four électrique. La masse frittée est mise à refroidir à l'air, puis est pulvérisée pendant 2 heures dans un broyeur à billes. La masse ainsi pulvérisée est frittée à  $1350^\circ \text{C}$  pendant 3 heures dans un creuset en platine. Après frittage, la masse frittée est pulvérisée pendant 2 heures dans un broyeur à billes, puis passée au tamis de 150 mesh (largeur de maille: 0,105 mm), de manière à obtenir des poudres utilisées comme poudres d'aluminate de calcium. 3 g des poudres primaires de phosphate d'aluminium sont ajoutés à 100 g des poudres ainsi obtenues, ces poudres étant ensuite soigneusement mélangées dans un mortier. Le mélange résultant est fritté à  $700^\circ \text{C}$  pendant 2 heures. Après un frittage progressif, 20 g d'hydroxyde de calcium sont soigneusement mélangés avec 100 g des poudres ainsi obtenues dans un broyeur à billes, de manière à préparer une composition A.

D'autre part, une composition B est préparée en dissolvant 10 g de polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 15 000) dans 90 g d'eau pure.

Les compositions ainsi préparées A et B sont mélangées dans le rapport A/B de 2,0 g à 1,0 g. Pour le mélange, environ la moitié de la poudre de composition A est mélangée avec la composition B pendant 15 secondes, puis le reste de la composition A est ajouté et mélangé. La durée du mélange est donc de 30 secondes au total. On détermine sur le produit résultant le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement, conformément à la norme JIS T 6602 relative au ciment dentaire au phosphate de zinc. On obtient comme résultats, respectivement, 4 minutes 00 seconde et  $750 \pm 20 \text{ kg/cm}^2$ , ce qui permet de conclure que le produit de cet exemple est le meilleur ciment encore jamais obtenu pour le coffrage pulpaire et le revêtement.

#### Exemple 2

Dans cet exemple, la composition A de l'exemple 1 est utilisée sans modification, cependant qu'une solution aqueuse à 5% de poly-

vinyl pyrrolidone (poids moléculaire: 50 000) est utilisée comme composition B.

Les compositions A et B sont mélangées dans le rapport A/B de 2,0 g à 1,0 g. Les propriétés physiques du produit résultant sont déterminées selon une méthode identique à celle de l'exemple 1. On obtient comme résultats un temps de prise initiale de 4 minutes 15 secondes et une résistance à l'écrasement de  $650 \pm 40 \text{ kg/cm}^2$ . Ces valeurs permettent de conclure que le produit de cet exemple est le meilleur ciment encore jamais obtenu pour le coffrage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

#### Exemples 3 et 4

Les compositions B des exemples 1 et 2 sont utilisées sans modification, mais la composition A est en outre traitée en surface par la polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire: 40 000). Plus exactement, 16 g d'une solution méthanolique à 5% de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire: 40 000) sont ajoutés à 100 g de chacune des compositions A des exemples 1 et 2 et bien mélangés à celles-ci, puis le mélange résultant est séché à  $120^\circ \text{C}$  pendant 2 heures (exemple 1  $\rightarrow$  3, exemple 2  $\rightarrow$  4). Les compositions A et B ainsi préparées sont mélangées dans un rapport A/B de 2,0 g à 1,0 g pour déterminer les propriétés physiques des ciments résultants. On obtient comme résultats un temps de prise initiale de 4 minutes 15 secondes (exemple 3) et de 4 minutes 30 secondes (exemple 4) et une résistance à l'écrasement de  $720 \pm 30 \text{ kg/cm}^2$  (exemple 3) et de  $640 \pm 30 \text{ kg/cm}^2$  (exemple 4). Ces valeurs montrent que les produits de ces exemples sont les meilleurs ciments encore jamais obtenus pour le coffrage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

#### Exemple 5

200 g d'hydroxyde d'aluminium et 80 g de carbonate de calcium sont mélangés soigneusement dans un mortier, puis le mélange obtenu est placé dans un creuset en platine, après quoi on procède au frittage à  $1400^\circ \text{C}$  pendant 2 heures au four électrique. Après frittage, la masse frittée est mise à refroidir à l'air. La masse ainsi refroidie est soigneusement pulvérisée dans un mortier en porcelaine, puis passée au tamis de 150 mesh (largeur de maille: 0,105 mm), de manière à obtenir des poudres utilisées comme poudres d'aluminate de calcium. 1,0 g de phosphate d'ammonium primaire est broyé avec 100 g de ces poudres pendant 1 heure, puis on chauffe le mélange à  $200^\circ \text{C}$  pendant 2 heures. Après chauffage, 20 g de sulfate de baryum et 5 g d'hydroxyde de calcium sont soigneusement mélangés dans un mortier avec 75 g des poudres refroidies, de manière à préparer une composition A.

Une composition B est préparée en dissolvant 10 g de polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 20 000) dans 90 g d'eau pure.

Les compositions A et B ainsi préparées sont mélangées dans un rapport A/B de 2,5 g à 1,0 g. On détermine le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement conformément aux méthodes de l'exemple 1. On obtient comme résultats un temps de prise initiale de 4 minutes 15 secondes et une résistance à l'écrasement de  $670 \pm 30 \text{ kg/cm}^2$ , ce qui montre que le produit de cet exemple est le meilleur ciment encore jamais obtenu pour le coffrage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

#### Exemple 6

100 g d'oxyde d'aluminium, 100 g de carbonate de calcium et 2 g de fluorure de calcium sont mélangés soigneusement dans un mortier en porcelaine. Le mélange résultant est placé dans un creuset en platine pour le frittage à  $1400^\circ \text{C}$  pendant 10 heures au four électrique. Après frittage, la masse frittée est mise à refroidir à l'air, pulvérisée dans un mortier et passée au tamis de 150 mesh (largeur de maille: 0,105 mm), de manière à obtenir des poudres utilisées comme poudres d'aluminate de calcium. 25 g de sulfate de baryum et 10 g d'hydroxyde de calcium sont soigneusement mélangés avec 65 g de ces poudres.

D'autre part, 5 g d'hydroxypropyl cellulose (poids moléculaire: 40 000) et 1 g de proline sont dissous dans 94 g d'éthanol. 15 g de la

solution éthanolique ainsi obtenue sont ensuite ajoutés progressivement, goutte à goutte, à 100 g des poudres précitées, tout en mélangeant complètement ces dernières. Les poudres imprégnées d'alcool sont ensuite répandues sur une capsule d'évaporation et séchées à 110° C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur, de manière à éliminer totalement l'éthanol par évaporation. Le mélange pulvérulent séché est utilisé comme composition A.

D'autre part, on prépare une composition B en dissolvant 10 g de polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 7000) et 2 g de méthacrylate de sodium (poids moléculaire: 40 000) dans 88 g d'eau.

Les compositions A et B ainsi obtenues sont mélangées dans un rapport A/B de 3,0 g à 1,0 g. Conformément à la méthode de l'exemple 1, on détermine le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement du produit obtenu. On obtient comme résultats un temps de prise initiale de 3 minutes 45 secondes et une résistance à l'écrasement de 680 ± 40 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Exemple 7

200 g d'hydroxyde d'aluminium et 160 g de carbonate de calcium sont mélangés soigneusement dans un mortier en porcelaine, puis le mélange résultant est chargé dans un creuset en platine, lequel est, de son côté, placé dans un four électrique pour effectuer le frittage à 1400° C pendant 10 heures. Après frittage, la masse frittée est mise à refroidir à l'air, pulvérisée au mortier et passée au tamis de 150 mesh (largeur de maille: 0,105 mm) en vue d'obtenir des poudres utilisées comme poudres d'aluminate de calcium. D'autre part, 5 g d'acide salicylique sont dissous dans 95 g de méthanol. 18 g de la solution méthanolique obtenue sont ajoutés lentement, goutte à goutte, à 100 g des poudres d'aluminate de calcium, tout en mélangeant complètement ces dernières. Les poudres imprégnées d'alcool sont répandues sur une capsule d'évaporation, puis séchées à 110° C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur, de manière à éliminer complètement le méthanol par évaporation. 40 g de sulfate de baryum et 10 g d'hydroxyde de calcium sont soigneusement mélangés avec 50 g de ces poudres pour préparer une composition A.

D'autre part, la composition B utilisée est identique à celle de l'exemple 1.

Conformément à l'exemple 1, les compositions A et B sont mélangées dans un rapport A/B de 2,4 g à 1,0 g. On trouve, après détermination, que le produit résultant présente un temps de prise initiale de 4 minutes 30 secondes et une résistance à l'écrasement de 590 ± 30 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Exemple 8

18 g d'une solution acétonique à 5% de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire: 50 000) sont ajoutés lentement, goutte à goutte, à 100 g de la composition A utilisée dans l'exemple 5, tout en mélan-

geant totalement cette dernière. Les poudres humectées sont séchées à 110° C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur afin d'éliminer complètement l'acétone, en vue d'obtenir des poudres séchées utilisées pour la composition A.

D'autre part, une composition B est préparée selon la méthode de l'exemple 5.

Les compositions A et B sont mélangées dans un rapport A/B de 2,6 g à 1,0 g. Après détermination, on trouve que le ciment résultant présente un temps de prise initiale de 4 minutes 30 secondes et une résistance à l'écrasement de 660 ± 30 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Exemple 9

Tout en agitant soigneusement, 20 g d'une solution acétonique à 5% de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire: 50 000) sont ajoutés lentement, goutte à goutte, à 100 g de poudres, dans un mortier, lesdites poudres étant constituées par des poudres d'aluminate de calcium traitées par une solution alcoolique d'acide salicylique telle qu'utilisée dans l'exemple 7. Ces poudres sont ensuite séchées à 110° C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur. 45 g de sulfate de baryum et 10 g d'hydroxyde de calcium sont ensuite soigneusement mélangés avec 55 g des poudres ainsi traitées, de manière à obtenir une composition A.

La composition B utilisée est identique à celle de l'exemple 5.

Les compositions A et B ainsi obtenues sont mélangées dans un rapport A/B de 2,6 g à 1,0 g. On détermine le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement du produit suivant la méthode de l'exemple 1. On obtient comme résultats un temps de prise initiale de 4 minutes 30 secondes et une résistance à l'écrasement de 660 ± 30 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Exemple comparatif 1

Un ciment à l'hydroxyde de calcium, du type en pâte (fabriqué par C Co. Ltd), largement utilisé pour le coffrage pulpaire, a été déterminé quant à ses propriétés physiques, suivant la méthode de l'exemple 1. 1,0 g d'un catalyseur a été mélangé avec 1,17 g de la pâte. Le temps de prise initiale était de 3 minutes 30 secondes et la résistance à l'écrasement de 152 ± 7 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Exemple comparatif 2

La poudre de ciment non revêtue sur sa surface d'acide salicylique a été utilisée à la place de la poudre de ciment revêtue sur sa surface d'acide salicylique dans l'exemple 3, les autres modes opératoires étant les mêmes que dans l'exemple 3 pour préparer un échantillon. Les compositions A de l'exemple 7, de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 2 furent exposées à l'air afin de mesurer le temps de prise initiale au bout de 2 semaines. Les résultats sont indiqués ci-après.

	A/B	Temps de prise initiale	Temps de prise initiale au bout de 2 semaines
Exemple 7	2,4 g/1,0 g	4 minutes 30 secondes	4 minutes 45 secondes
Exemple 9	2,6 g/1,0 g	4 minutes 30 secondes	4 minutes 30 secondes
Exemple comparatif 2	2,4 g/1,0 g	4 minutes 00 seconde	6 minutes 30 secondes

Il ressort de ces résultats que les compositions de la présente invention ne varient pas en ce qui concerne le temps de prise initiale, alors que la composition de l'exemple comparatif 2 présente un retard de 2 minutes 30 secondes.

Il apparaît nettement, d'après les résultats qui précèdent, que les exemples 1 à 9 fournissent des ciments présentant des qualités de coffrage pulpaire, de revêtement et d'obturation des fonds de cavités nettement améliorées par rapport à celles des exemples comparatifs 1 et 2.