



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: 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

⑪

639 555

⑳ Numéro de la demande: 738/79

⑦③ Titulaire(s):
G-C Dental Industrial Corp., Tokyo (JP)

㉒ Date de dépôt: 25.01.1979

③① Priorité(s): 27.01.1978 JP 53-7380

⑦② Inventeur(s):
Kentaro Tomioka, Chofu-shi/Tokyo (JP)
Shunichi Futami, Nagareyama-shi/Chiba-ken (JP)

㉔ Brevet délivré le: 30.11.1983

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.11.1983

⑦④ Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ **Composition dentaire.**

⑤⑦ Un ester phosphorique dans lequel l'alcool estérifié comprend 3 à 13 atomes de carbone et un sel métallique plurivalent tels qu'un phosphate acide de dioctyle et un sulfate d'aluminium basique sont susceptibles de réagir entre eux à température ambiante et former en quelques minutes une masse solide dure, résistant à une pression de plus de 40 kg/cm².

Cette composition est destinée à être utilisée dans l'art dentaire.

REVENDEICATIONS

1. Composition pour usage dentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend 8 à 92% en poids d'un premier composant acide comprenant un ester orthophosphorique choisi parmi les monoalcoyl-, dialcoyl-, monoaryl- et diarylphosphates acides, ester dans lequel chaque groupe alcoyle ou aryle comprend 3 à 13 atomes de carbone et étant pratiquement insoluble dans l'eau et, comme second composant, 92 à 8% en poids d'au moins un sel métallique polyvalent choisi dans le groupe comprenant des oxydes, des hydroxydes, des sels basiques et des silicates de métaux alcalino-terreux, d'aluminium ou de métaux lourds, ces premier et second composants étant aptes à réagir entre eux à température ambiante, pour former un produit durci.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient encore 50 à 5% en poids de fluorures solubles, de silicofluorures, de fluorures de titane et de fluorures de zirconium destinés à accélérer la réaction entre les premier et second composants.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester phosphorique représente de 0,5 à 60% en poids du premier composant, le reste étant formé par au moins un acide carboxylique liquide mono- ou polyvalent comprenant au moins 6 atomes de carbone liquides à la température ambiante.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un des acides organiques carboxyliques ayant 5 atomes de carbone au moins, servant d'accélérateurs de réaction en quantités inférieures à 10% en poids de l'ester d'acide phosphorique.

5. Composition selon les revendications 1 et 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un acide organique carboxylique polyvalent de point de fusion inférieur à 200°C comme régulateur de réaction en quantité inférieure à 10% en poids des composés destinés à réagir entre eux à la température ambiante.

6. Composition selon les revendications 1, 3 et 5, caractérisée en ce qu'elle comprend des acides organiques carboxyliques liquides ayant 5 atomes de carbone au moins à raison de 10% en poids des composés destinés à réagir entre eux et au moins un silicofluorure, un fluorure de titane et/ou un fluorure de zirconium de faible solubilité comme accélérateurs de réaction en quantités de 50 à 5% en poids d'ester orthophosphorique.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient encore au moins une résine comprenant un groupe carboxyle actif en quantité inférieure à 80% en poids de l'ensemble des composants.

L'invention se rapporte à une composition pour usage dentaire moulable, pouvant être fermement liée et durcie en une courte durée, à température ambiante.

L'invention permet d'obtenir des compositions pour usage dentaire spécialement utilisées comme produits d'obturation pour les canaux de la pulpe dentaire, produits d'obturation provisoire pour dents cassées, ciments provisoires pour incrustations métalliques ou couronnes, produits pour empreintes pour l'obtention d'un négatif des tissus durs ou mous de la cavité buccale, produits de fixation pour la correction d'irrégularités des dents, produits de restauration pour prothèses, ou produits pour autres usages thérapeutiques.

Pour de telles applications, on a jusqu'à présent eu recours à un produit à base de zinc-eugénol, composé principalement d'eugénol ou essence de girofle, de résine et d'oxyde de zinc, lequel se sépare en deux phases composantes, composants liquides et composants en poudre, ou qui est durci par pétrissage de deux composants pâteux et autres pâtes. Ce produit présente des inconvénients, du fait que l'eugénol a une odeur particulière désagréable et présente un effet

stimulant sur les tissus durs et mous de la cavité buccale. Il en résulte que, lorsqu'on utilise ce produit comme matériau pour obtenir des empreintes des tissus buccaux durs et mous, il vient parfois en contact avec la muqueuse buccale d'un patient, ce qui est très douloureux pour ce patient, notamment lorsqu'il s'agit d'un patient dont la bouche est atteinte d'inflammation ou de plaies.

En outre, des soins particuliers doivent être pris par les patients ou les chirurgiens dentistes, du fait que le simple toucher de ce produit conduit à des réactions allergiques.

Par ailleurs, l'approvisionnement en eugénol est fonction de la situation dans l'Ouest africain, pays principal producteur d'eugénol, ce qui entraîne des prix irréguliers et élevés.

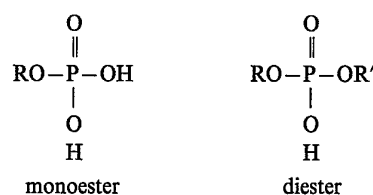
Pour ces différentes raisons, des études poussées ont été effectuées depuis longtemps sur un nouveau produit sensiblement exempt d'eugénol tout en étant toutefois équivalent ou supérieur aux produits connus. Par exemple, le brevet japonais, publication N° 24610/1961, enseigne qu'une composition similaire, au point de vue activité, à un produit provenant de la réaction de l'oxyde de zinc et de l'eugénol, est obtenue par saponification d'un acide carboxylique aliphatique de degré moyen, avec utilisation d'un oxyde métallique, en vue de former un savon métallique insoluble. Du fait que la réaction de saponification s'effectue lentement dans ce cas, il est toutefois nécessaire d'activer cette réaction au moyen d'un acide gras inférieur et en présence d'une quantité importante d'une résine acide, telle que la colophane, ce qui entraîne une augmentation excessive de la consistance de la formulation finale. Il en résulte que la formulation présente une résistance marquée au pétrissage. En outre, lorsqu'on utilise un acide gras relativement inférieur, de façon à accroître la réactivité de la composition finale, cette composition est susceptible de dégager une odeur désagréable, particulière à l'acide gras inférieur.

D'autre part, l'emploi d'un acide gras supérieur présente des inconvénients du fait que non seulement la réactivité de la composition s'en trouve abaissée, mais également le point de fusion de celle-ci, lorsqu'elle est formulée sous forme de pâte, s'en trouve augmenté, ce qui rend difficile l'emploi de ladite composition aux basses températures.

La composition selon l'invention qui permet de remédier à ces inconvénients est définie à la revendication 1. Elle permet d'obtenir un produit compact et dur, fabriqué en faisant réagir des composants réactionnels formés d'oxydes, d'hydroxydes, de sels basiques et/ou de silicates de métaux alcalino-terreux, d'aluminium et/ou de métaux lourds, avec des phosphates acides ne présentant pas d'odeur désagréable, ce produit ayant une viscosité pouvant être réglée à volonté en raison de sa faible densité et de sa réactivité.

Conformément à l'invention, il est possible d'utiliser les phosphates acides, seuls ou en présence d'acides organiques carboxyliques liquides et/ou de résines, en vue de régler la viscosité et la consistance de la composition finale, de manière à améliorer la possibilité de travailler cette dernière.

Le terme phosphates acides, utilisé présentement, se réfère généralement à tous les composés esters partiels de l'acide orthophosphorique formés au moyen d'alcools, et concerne des monoesters ou des diesters, suivant le nombre de substituants, tels que représentés par les formules développées suivantes:



où R et R' désignent des groupes alcoyles ou aryles. Ces radicaux exempts d'acides peuvent non seulement être soumis à une réaction supplémentaire par des oxydes de polyalcoylènes, mais également être obtenus sous la forme de leurs dérivés, tels que sels métalliques, sels d'ammonium, sels d'amines, etc. Ces dérivés ont été employés

comme catalyseurs de polymérisation pour résines synthétiques, agents pour l'extraction de métaux rares, produits antirouille, additifs pour lubrifiants ou produits analogues.

On a trouvé qu'un produit compact durci, capable d'une prise permettant son emploi en technique dentaire, est obtenu en mélangeant et en laissant réagir ces phosphates acides, qui sont liquides à température ambiante, avec l'un des oxydes peu solubles, hydroxydes, sels basiques et silicates de métaux divalents ou plurivalents, ou avec un mélange de ces produits, à une vitesse de réaction réglée de façon appropriée.

Les phosphates acides pouvant être utilisés dans l'invention sont des acides liquides, sensiblement insolubles à la température ambiante, ainsi que des phosphates acides monoalcoyles ou monoaryles, des phosphates acides dialcoyles (ou diaryles), des phosphates acides alcoyles-aryles, etc., dans lesquels un ou deux des trois hydrogènes de l'acide orthophosphorique sont remplacés par un ou deux groupes alcoyles ou aryles.

L'invention utilise principalement les phosphates acides monoalcoyles (dialcoyles) en tant qu'acides liquides pouvant être facilement obtenus, bien qu'elle ne soit pas nécessairement limitée à de tels produits.

Parmi les phosphates acides alcoyles, divers phosphates acides sont obtenus suivant le nombre de groupes alcoyles, y compris les phosphates acides mono- (ou di-) propyles, les phosphates acides mono- (ou di-) butyles, les phosphates mono- (ou di-) octyles, les phosphates acides mono- (ou di-) isodécyles, les phosphates acides mono- (ou di-) tridécansols et analogues. Il est possible de régler le temps de prise et la résistance d'un produit durci en utilisant ces phosphates séparément ou en combinaison.

Il y a toutefois lieu de noter que plus le nombre d'atomes de carbone est faible, plus grande est la solubilité dans l'eau du phosphate avec un substituant plutôt qu'avec deux substituants, ce qui entraîne une augmentation très marquée de la vitesse de réaction. Au contraire, plus le nombre d'atomes de carbone est élevé, plus faible est la vitesse de réaction. De ce fait, le nombre critique d'atomes de carbone est de 13 dans la pratique.

Pour cette raison, les groupes alcoyles qui peuvent être utilisés dans l'invention sont limités à ceux ayant de 3 à 13 atomes de carbone. Une préférence particulière est donnée aux phosphates mono- ou disubstitués, ou à une combinaison appropriée de ceux-ci.

Les composants de sels métalliques amenés à réagir avec les phosphates acides ne comprennent pas les sels monovalents, tels que les sels de métaux alcalins et d'ammonium, du fait que le produit durci doit présenter une insolubilité par rapport à l'eau. Comme réactifs efficaces, essentiellement insolubles dans l'eau, mais tout en étant capables de réagir avec des acides, on peut utiliser des sels métalliques divalents ou plurivalents, tels que des oxydes, hydroxydes, sels basiques, silicates, etc., d'aluminium et de métaux lourds, par exemple de zinc, bismuth, plomb, nickel, fer et cuivre, en plus des sels de métaux alcalino-terreux, tels que magnésium, calcium, baryum, strontium et analogues. Pour leur emploi, ces sels peuvent se présenter en poudre aussi fine que possible, ou bien être mélangés avec un produit huileux approprié, de manière à former une pâte. Ces sels métalliques plurivalents réactifs peuvent également être utilisés sous la forme d'un mélange de ces produits.

On a également trouvé que, dans la réaction des phosphates acides avec de tels sels métalliques plurivalents réactifs, de petites quantités de composés fluorés, en particulier de fluorures, silicofluorures, fluorures de titane, fluorures de zirconium et fluorures analogues, de faible solubilité, peuvent être avantageusement ajoutées, en tant que troisième ingrédient, en vue de favoriser la vitesse de prise, sans affecter les propriétés du produit durci. En d'autres termes, lorsque les phosphates acides sont amenés à réagir avec les oxydes, hydroxydes, sels basiques et silicates de métaux plurivalents qui sont faiblement solubles dans l'eau, les réactivités de ces sels métalliques sont déterminées par leurs affinités vis-à-vis des groupes acides résiduels du phosphate acide, et l'on a trouvé alors que la dissolution

de ces sels peu solubles s'effectuait plus efficacement en présence de petites quantités de composés fluorés.

Comme composés fluorés difficilement solubles dans l'eau, facilement disponibles, on mentionne le fluorure de lithium, le fluorure de magnésium, le fluorure de calcium, le fluorure de baryum, le fluorure de strontium, le fluorure de fer, le fluorure de zinc, le fluorure de manganèse, le fluorure de nickel, le fluorure de cuivre, le silicofluorure de sodium, le silicofluorure de potassium, le fluorure de sodium et de titane, le fluorure de potassium et de titane, le fluorure de sodium et de zirconium, le fluorure de potassium et de zirconium, etc.

La concentration du composé fluoré est déterminée de façon critique par l'équilibre établi entre l'équivalent du radical acide efficace et celui de la base métallique, de manière à obtenir une dispersion uniforme dans le liquide acide, ou à n'entraîner aucune diminution de l'activité du sel métallique, en raison de sa réaction interne. Ainsi, la concentration du composé fluoré sera limitée, de préférence, à moins de 50% en poids de phosphate acide. La limite inférieure est déterminée par l'activité du sel métallique et est en fait de 5% en poids de phosphate acide.

Il en résulte que la quantité de composé fluoré à ajouter est limitée à l'intervalle de 5 à 50% en poids de phosphate acide. En outre, les composants acides, c'est-à-dire les phosphates acides utilisés comme premiers composants peuvent être présents en même temps que les acides organiques carboxyliques monovalents ou multivalents ayant 6 atomes de carbone, ou plus, lesquels sont liquides à température ambiante. C'est pourquoi l'acide organique carboxylique ayant 5 atomes de carbone, ou moins, ne peut conférer une résistance suffisante au produit durci et ne convient pratiquement pas, du fait de son action stimulante et de son odeur particulière désagréable. En conséquence, l'utilisation de l'acide organique carboxylique ayant 6 atomes de carbone, ou plus, conjointement aux phosphates acides, permet une progression régulière de la réaction et en même temps permet d'utiliser ces derniers en combinaison avec les oxydes, hydroxydes, sels basiques et silicates métalliques qui sont moins réactifs uniquement en employant des acides organiques carboxyliques. Le produit durci peut également présenter la résistance à l'eau d'un savon d'acide gras.

Dans la pratique, les quantités de phosphates acides à utiliser sont comprises entre 0,5 et 60% en poids, par rapport au poids total des phosphates acides et de l'acide organique carboxylique. En d'autres termes, l'emploi de phosphates acides en quantités supérieures à 0,5% en poids permet une progression suffisante de la réaction des acides organiques carboxyliques avec les sels métalliques de réaction difficile avec de tels acides. Toutefois, lorsque les quantités de phosphates acides augmentent, la résistance du produit durci a fortement tendance à baisser, en raison de la concurrence des réactions des phosphates acides avec l'acide organique carboxylique et les sels métalliques liquides. De ce fait, lorsque les phosphates acides sont utilisés en quantités égales à 1,5 fois celles des acides organiques carboxyliques, c'est-à-dire plus de 60% en poids du poids total des composants acides, il est impossible de conférer au produit durci une résistance suffisante pour un usage pratique.

Toutefois, il est alors possible d'ajouter, comme composant auxiliaire favorisant la prise, un ou plusieurs acides carboxyliques liquides ayant 5 atomes de carbone, ou moins, tels que des acides carboxyliques monovalents, par exemple acide acétique, acide lévulinique, acide crotonique, acide acrylique ou analogues, et des acides carboxyliques solides divalents ou multivalents ayant un point de fusion inférieur à 200°C, par exemple acide oxalique, acide malonique, acide succinique, acide glutarique, acide adipique, acide subérique, acide azélaïque, acide sébacique, acide pentatricarboxylique, acide citrique, acide hydroxyisobutyrique, ou analogues. Cette addition peut être effectuée durant la dissolution des réactifs, par chauffage, en vue d'améliorer l'état et la vitesse de prise.

Comme acides carboxyliques liquides ayant 6 atomes de carbone ou plus, on peut utiliser les acides caproïque, caprylique, caprique, undécylique, pélargonique, érucique, octylique, oléique et linoléique.

que. Comme acides spéciaux, on peut utiliser les acides naphthéniques, la colophane, les acides dimériques, trimériques et autres acides.

Ces acides carboxyliques sont avantageusement obtenus sous forme de pâtes, du fait qu'ils sont facilement mélangés à d'autres réactifs durant l'emploi. Une résine spécifique est alors ajoutée aux phosphates acides ou à un mélange de ces derniers avec le ou les acides organiques carboxyliques en vue de conférer à la pâte des propriétés de viscosité. La résine accroît non seulement la viscosité de la pâte, mais sert également d'agent auxiliaire permettant une progression régulière de la réaction de prise. Dans ce but, on utilisera de préférence la colophane, un dérivé de la colophane, une résine maléique et une résine maléique modifiée ayant un groupe carboxyle actif participant partiellement à la réaction concernée. Il est également avantageux d'utiliser une résine compatible exempte de groupe carboxyle, telle qu'une résine de pétrole, l'éthylcellulose, l'acétate de vinyle, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, du caoutchouc estérifié, ou analogues. La vitesse de réaction entre les phosphates acides, ou un mélange de ces derniers, avec le ou les acides organiques carboxyliques et les sels métalliques plurivalents réactifs, est fonction non seulement de la température ambiante et de l'humidité, mais également des propriétés chimiques de ces réactifs. Lorsque la réaction s'effectue trop rapidement, le produit durci obtenu se présente sous la forme de particules qui ne sont pas appropriées pour le but recherché par l'invention. L'invention a pour but de préparer une composition dentaire pétrissable, utilisée comme produit solide dur ayant un temps de prise de plus de 1 min, en réglant convenablement la réaction afin de durcir le produit de façon que ses molécules soient le plus possible enchevêtrées entre elles.

La vitesse de réaction peut être réglée, si nécessaire, par addition d'un retardateur, tel qu'un alcool, ou d'un accélérateur, tel qu'un acide carboxylique plurivalent solide ou un acide organique carboxylique liquide ayant 5 atomes de carbone, ou moins.

Les composés de base précités peuvent être ajoutés avec d'autres composants dans des buts variés, ou en vue d'obtenir des propriétés spéciales. On pourra ainsi ajouter un produit connu, permettant d'éliminer l'odeur et le goût de ces composants, ou de petites quantités de carbone, d'agents visqueux, de stérilisants, de produits chimiques et analogues, pour des améliorations secondaires du produit.

La quantité de composé fluoré utilisé comme agent facilitant la réaction est déterminée en liaison avec la quantité de phosphates acides et est comprise de préférence entre 50 et 5% en poids de phosphates acides.

La composition de base de l'invention est maintenant résumée comme suit:

1. Au moins un des phosphates acides obtenus en remplaçant un ou deux atomes d'hydrogène de l'acide orthophosphorique par des alcools ayant de 3 à 13 atomes de carbone.

2. Au moins un des acides organiques carboxyliques liquides ayant 6 atomes de carbone, ou plus, pouvant être mélangé avec au moins un des phosphates acides obtenus en remplaçant un ou deux atomes d'hydrogène de l'acide orthophosphorique par des alcools ayant de 3 à 13 atomes de carbone.

3. Au moins un des sels métalliques plurivalents réactifs pouvant réagir avec les phosphates acides formés en remplaçant un ou deux atomes d'hydrogène de l'acide orthophosphorique par des alcools ayant de 3 à 13 atomes de carbone, ou un mélange de ceux-ci avec des acides organiques carboxyliques liquides ayant 6 atomes de carbone, ou plus.

4. Un composé fluoré (fluorure, silicofluorure, fluorure de titane, fluorure de zirconium) utilisé comme agent facilitant la réaction.

5. Un acide organique carboxylique liquide ayant 5 atomes de carbone, ou moins, utilisé comme accélérateur de réaction.

6. Un acide organique carboxylique solide, divalent ou plurivalent, ayant un point de fusion inférieur à 200°C, servant de régulateur de réaction.

7. Des produits à base de résines, ayant un groupe carboxyle actif ajoutés, en tant que matériaux permettant la progression rég-

lière et le support de la réaction, en quantités inférieures à 80% en poids de la composition totale.

Les composants de base précités sont convenablement sélectionnés et amenés à réagir entre eux, en vue de conférer au produit résultant le durcissement requis, conjointement aux propriétés utiles pour un produit dentaire. Les quantités de phosphates acides et/ou d'acides organiques carboxyliques liquides sont comprises entre 8 et 92% en poids, et les quantités totales des sels métalliques plurivalents réactifs sont, de façon correspondante, comprises entre 92 et 8% en poids.

Lorsque les composants acides comprennent une combinaison de phosphates acides et d'acides organiques carboxyliques liquides, ils sont parfois amenés à réagir avec les sels métalliques plurivalents réactifs à une vitesse donnée, mais dans un temps de prise insuffisant. La réaction peut être alors soit accélérée au moyen d'un acide organique carboxylique inférieur, ayant 5 atomes de carbone, ou moins, en quantités inférieures à 10% en poids des composants acides, soit retardée au moyen d'un acide organique carboxylique plurivalent solide, ayant un point de fusion inférieur à 200°C. Le temps de prise peut également être réglé à volonté au moyen des deux acides carboxyliques utilisés en quantités différentes.

En conséquence, les composants acides peuvent être uniquement les phosphates acides, ou un mélange de ces derniers avec les acides organiques carboxyliques liquides. Dans un cas comme dans l'autre, le temps de la réaction de prise peut être réglé en faisant varier la quantité de composé fluoré à ajouter.

Il y a lieu de noter que la résine présentant un groupe carboxyle actif, ajoutée en quantités inférieures à 80% en poids de la composition totale, confère non seulement de la viscosité au produit réactionnel liquide, mais permet également d'obtenir une accélération de la réaction de prise, ainsi qu'un accroissement de la dureté du produit solide durci. Comme résine pouvant être utilisée avec les phosphates acides et compatible avec ces derniers, on mentionne les colophanes, la colophane modifiée, les résines maléiques, les résines maléiques modifiées, une résine copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, l'éthylcellulose, les résines de pétrole et analogues.

La composition dentaire selon l'invention est utilisée dans diverses applications thérapeutiques dentaires, y compris l'obturation, l'obturation provisoire, la fixation et les empreintes.

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux exemples non limitatifs ci-après.

Exemple 1:

Phosphate acide de dioctyle	56% en poids
Sulfate d'aluminium basique	44% en poids

Le phosphate acide de dioctyle liquide est mélangé suffisamment avec le sulfate d'aluminium basique en poudre, puis est amené à réagir à la température ambiante. Après une durée d'environ 2 min, le produit résultant est durci, ce qui fournit un produit solide dur ayant une résistance à la compression de 44 kg/cm² déterminée au bout de 1 h. Ce produit solide s'est révélé excellent du fait que le phosphate acide réagit vivement vis-à-vis du sulfate d'aluminium basique.

Après immersion dans l'eau à 37°C pendant un mois, le produit solide obtenu ne subit ni ramollissement ni détérioration. Ce produit est par conséquent un matériau extrêmement stable comparativement au produit connu à base d'oxyde de zinc-eugénol, et peut être utilisé comme produit dentaire.

Lorsque la quantité de sulfate d'aluminium basique diminue, le temps de prise s'accroît. Le temps de prise pourrait donc être réglé en faisant varier le rapport des deux composants, mais on a trouvé que certaines limitations devaient être prévues concernant ce rapport, du fait que la consistance du mélange variait au cours du pétrissage.

Exemple 2:

Phosphate acide de monobutyle	12% en poids
Phosphate acide de dioctyle	18% en poids

Phosphate acide de diisodécyle	33% en poids
Acétate d'aluminium basique	27% en poids
Silicate de magnésium	10% en poids

Les trois phosphates acides précités sont mélangés de manière à constituer une solution homogène qui, à son tour, est malaxée avec un mélange homogène des deux composants en poudre. Le produit résultant est durci en 30 min environ, à la température ambiante, ce qui fournit un produit solide ayant une résistance à la compression de 55 kg/cm², déterminée après 1 h. On a trouvé que plus le poids moléculaire des phosphates acides utilisés était faible (nombre d'atomes de carbone dans le ou les groupes alcoyles), plus la réaction de prise progresse rapidement, le produit durci étant toutefois cassant. On a en outre trouvé que la résistance du produit durci s'accroît en même temps que le poids moléculaire, c'est-à-dire en même temps qu'une augmentation du nombre d'atomes de carbone dans le ou les groupes alcoyles. Il est donc possible de régler le temps de prise et la résistance du produit durci grâce à une combinaison convenable de phosphates acides de poids moléculaires faibles et élevés et au choix des quantités et des types de réactifs.

Exemple 3:

Phosphate acide de monoocytyle	21% en poids
Phosphate acide de dibutyle	40% en poids
Oxyde de zinc	30% en poids
Silicate de magnésium	3% en poids
Fluorure de sodium et de titane	6% en poids

Les deux phosphates acides précités sont mélangés uniformément, de manière à former un composant liquide qui, à son tour, est mélangé avec un composant en poudre obtenu en mélangeant uniformément l'oxyde de zinc, le silicate de magnésium et le fluorure de sodium et de titane. Le produit résultant est laissé reposer à la température ambiante. Le produit est alors durci en 8 min environ, ce qui donne un produit solide ayant une résistance à la compression de 40 kg/cm², déterminée après 1 h. On a trouvé que l'addition d'oxydes, d'hydroxydes et de sels basiques métalliques, notamment avec un composé fluoré, de faible solubilité, sous la forme de fluorure, silicofluorure, fluorure de titane ou fluorure de zirconium, permet d'activer la réaction de prise et de faciliter la progression de celle-ci.

Exemple 4:

Phosphate acide de dioctyle	10% en poids
Acide undécylrique	31% en poids
Hydroxyde de zinc	57% en poids
Hydroxyde de magnésium	2% en poids

Le phosphate acide et l'acide undécylrique sont mélangés uniformément entre eux, de manière à former un composant liquide, lequel est alors malaxé avec un composant en poudre préparé par mélange homogène de l'hydroxyde de zinc et de l'hydroxyde de magnésium. Le produit résultant est laissé à réagir à température ambiante. Le produit est alors durci en 12 min environ, ce qui donne un produit solide ayant une résistance à la compression de 33 kg/cm², déterminée 1 h après la prise.

Exemple 5:

Composant A

Phosphate acide de dibutyle	51% en poids
Phosphate acide de dioctyle	15% en poids
Acide caprylique	26% en poids
Ethylcellulose	8% en poids

Composant B

Oxyde de zinc	56% en poids
Hydroxyde d'aluminium	36% en poids
Fluorure de potassium	8% en poids

Le composant A est préparé sous la forme d'une pâte homogène, en ajoutant l'acide caprylique et l'éthylcellulose à un liquide obtenu

en mélangeant ensemble les deux phosphates acides et en chauffant sous agitation le produit résultant à 100°C. Le composant B est ensuite préparé sous forme de poudre en mélangeant uniformément ensemble l'oxyde de zinc, l'hydroxyde d'aluminium et le fluorure de potassium. Les composants A et B sont pétris ensemble, dans un rapport pondéral de 1/2 et sont mélangés suffisamment. Le produit résultant est laissé reposer à température ambiante. Le produit est alors durci en 5 min environ, ce qui donne un produit solide dur ayant une résistance à la compression de 58 kg/cm², déterminée après 1 h. On a trouvé qu'il était possible de conférer une viscosité au composant liquide en dissolvant dans le phosphate acide une résine soluble dans ce dernier, telle que l'éthylcellulose ou un copolymère d'éthylène/acétate de vinyle, ou en mettant en suspension dans ce phosphate une charge minérale telle que silice colloïdale, cela en vue de faciliter les opérations de pétrissage et d'homogénéisation.

Exemple 6:

Composant A

Phosphate acide d'isodécyle	12% en poids
Acide octylique	7% en poids
Acide caprique	76% en poids
Acide lévulinique	5% en poids

Composant B

Oxyde de zinc	78% en poids
Oxyde de magnésium	2% en poids
Huile d'olive	16% en poids
Paraffine liquide	4% en poids

Le composant A est préparé sous la forme d'un liquide homogène en mélangeant, sous agitation suffisante, le phosphate acide (phosphate acide d'isodécyle) avec les acides octylique, caprique et lévulinique, à température ambiante. Le composant B est ensuite préparé sous la forme d'une pâte homogène en mélangeant ensemble les poudres d'oxyde de zinc et d'oxyde de magnésium et en homogénéisant suffisamment le mélange ainsi obtenu avec de l'huile d'olive et de la paraffine liquide au moyen d'un broyeur. Les composants A et B sont pétris dans les proportions pondérables de 1/3 et sont mélangés suffisamment ensemble. Le mélange résultant est laissé reposer à température ambiante. Ce mélange est ensuite durci en 10 min environ, ce qui donne un produit solide dur ayant une résistance à la compression de 42 kg/cm², déterminée après 1 h.

On a trouvé que les acides organiques carboxyliques inférieurs liquides ayant 5 atomes de carbone, ou moins, tels que l'acide lévulinique, l'acide acétique et analogues, peuvent être utilisés en quantités de plusieurs pour-cent des composants acides totaux du fait qu'ils permettent une accélération prononcée de la réaction de prise. Lorsque toute la réaction s'effectue plus lentement, de tels acides carboxyliques inférieurs peuvent être utilisés en plus grandes quantités. Toutefois, à des quantités supérieures à 10% en poids, l'équilibre entre les acides organiques carboxyliques inférieurs liquides et les composants de base est détruit, de sorte que seuls les acides carboxyliques sont soumis à une réaction locale pour amener le produit réactionnel sous forme de granules. En outre, le produit obtenu dégage une odeur forte et désagréable, particulièrement à ces acides carboxyliques inférieurs. Pour ces raisons, les quantités d'acides organiques carboxyliques inférieurs liquides sont limitées à moins de 10% en poids des composants acides totaux.

Exemple 7:

Composant A

Phosphate acide de dioctyle	9% en poids
Acide pélargonique	58% en poids
Acide trimérique	28% en poids
Acide glutarique	5% en poids

Composant B

Oxyde de zinc	70% en poids
Hydroxyde de zinc	8% en poids

Paraffine liquide	18% en poids
Lanoline	4% en poids

Le composant A est préparé sous la forme d'un liquide homogène, en chauffant sous agitation les trois acides, pélargonique, trimérique et glutarique à 100°C, de manière à obtenir un liquide homogène, et en refroidissant le liquide obtenu à environ 70°C, puis en lui ajoutant le phosphate acide de dioctyle et en mélangeant. Le composant B est ensuite préparé sous la forme d'une pâte homogène, en mélangeant ensemble les poudres d'oxyde de zinc et d'hydroxyde de zinc, et en ajoutant au mélange résultant la paraffine liquide et la lanoline, cela étant suivi d'une homogénéisation suffisante au moyen d'un broyeur. Les composants A et B sont malaxés dans le rapport pondéral de 1/2, et le mélange résultant est laissé reposer à température ambiante. Ce mélange est ensuite durci en 7 min environ, ce qui donne un produit solide dur ayant une résistance à la compression de 50 kg/cm², déterminée 1 h après la prise.

On a trouvé que les acides carboxyliques solides divalents ou plurivalents ayant un point de fusion inférieur à 200°C, tels que l'acide glutarique, l'acide succinique et analogues, présentent une bonne compatibilité vis-à-vis des phosphates acides et des acides organiques carboxyliques liquides ayant 6 atomes de carbone, ou plus, en quantités inférieures à 10% en poids des composants acides totaux, et permettent l'accélération de la réaction de prise avec les sels métalliques plurivalents réactifs, de même qu'avec les acides organiques carboxyliques ayant 5 atomes de carbone ou moins. On a trouvé en outre que les acides carboxyliques solides ont une action thixotropique sur un produit pétri pâteux, lors du pétrissage, ce qui empêche le produit pâteux de tomber en gouttelettes. Toutefois, à des quantités supérieures à 10% en poids, les acides solides se révèlent être facilement séparés du produit pâteux refroidi à température ambiante, ce qui réduit la possibilité de modeler le produit. La concentration en acides solides est donc limitée à 10% en poids par rapport à la teneur en acides totaux.

Exemple 8:

Composant A

Phosphate acide de dioctyle	26% en poids
Acide pélargonique	38% en poids
Gomme ester	36% en poids

Composant B

Oxyde de zinc	49% en poids
Hydroxyde de bismuth	12% en poids
Oxyde de magnésium	6% en poids
Fluorure de sodium	6% en poids
Huile d'arachide	27% en poids

Le composant A est préparé sous la forme d'une pâte homogène en chauffant sous agitation l'acide pélargonique et la gomme ester à 130°C pour permettre la dissolution de ces produits, en refroidissant le produit résultant à environ 50°C et en lui ajoutant le phosphate

acide de dioctyle, puis en mélangeant suffisamment. Le composant B est ensuite préparé sous la forme d'une pâte homogène en mélangeant suffisamment ensemble les quatre composants en poudre mentionnés, tels que l'oxyde de zinc et en ajoutant l'huile d'arachide au produit résultant, puis en mélangeant à fond au moyen d'un broyeur. Les composants A et B sont pétris dans un rapport pondéral de 1/2 et le produit obtenu est laissé reposer à température ambiante. Le produit est ensuite durci en 7 min environ, ce qui donne un produit solide dur ayant une résistance à la compression de 52 kg/cm², déterminée 1 h après la prise.

Il est également possible de régler le temps de prise en faisant varier le rapport pondéral du composant A au composant B.

Exemple 9:

15 Composant A

Phosphate acide de dioctyle	13% en poids
Acide dimérique	48% en poids
Résine maléique modifiée à la colophane	34% en poids
Acide acrylique	3% en poids
Acide succinique	2% en poids

Composant B

Oxyde de zinc	55% en poids
Silicate de calcium	5% en poids
Hydroxyde de nickel	7% en poids
Fluorure de potassium et de zirconium	4% en poids
Essence de camélia	29% en poids

La résine maléique modifiée à la colophane est estérifiée en glycérol, mais présente encore un groupe carboxyle actif.

Le composant A est préparé sous la forme d'une pâte homogène, en chauffant sous agitation l'acide dimérique, l'acide succinique et l'acide maléique modifié à la colophane, à 130°C, afin de permettre la dissolution uniforme de ces produits, en refroidissant le produit résultant à environ 50°C et en lui ajoutant le phosphate acide de dioctyle et l'acide acrylique, puis en mélangeant suffisamment. Le composant B est ensuite préparé sous la forme d'une pâte homogène en mélangeant suffisamment ensemble les quatre composants en poudre précités, tels que l'oxyde de zinc, et en ajoutant l'essence de camélia au mélange résultant, puis en mélangeant à fond au moyen d'un broyeur.

Les composants A et B sont pétris dans un rapport pondéral de 1/2 et le produit résultant est laissé reposer à température ambiante. Le produit est ensuite durci en 8 min environ, ce qui donne un produit solide dur ayant une résistance à la compression de 85 kg/cm², déterminée 1 h après la prise.

L'incorporation de la résine présentant un groupe carboxyle actif s'est révélée efficace pour la résistance conférée au produit solide.

Bien que l'invention ait été décrite en se référant aux exemples spécifiques précités, il est bien entendu que toutes variantes et modifications peuvent être apportées, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.