



CH 675682 A5



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① **CH 675682 A5**

⑤ Int. Cl.⁵: **A 61 K** 6/06

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

⑲ Numéro de la demande: 494/88

⑳ Date de dépôt: 11.02.1988

㉓ Priorité(s): 13.02.1987 JP 62-29788

㉔ Brevet délivré le: 31.10.1990

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 31.10.1990

㉗ Titulaire(s):
G-C Dental Industrial Corp., Itabashi-ku/Tokyo (JP)

㉘ Inventeur(s):
Akahane, Shoji, Higashikurume-shi/Tokyo (JP)
Tosaki, Satoshi, Omiya-shi/Saitama-ken (JP)
Hirota, Kazuo, Ohta-ku/Tokyo (JP)
Tomioka, Kentaro, Chofu-shi/Tokyo (JP)

㉙ Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève 1

⑤④ **Poudre de verre pour ciments dentaires à base d'ionomère du verre.**

⑤⑦ Une poudre de verre au fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires à base d'ionomère du verre présente un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une grandeur moyenne de particule de 0,02 à 10 μ m, contient comme constituants 20 à 50 % en poids de SiO₂, 20 à 40 % en poids de Al₂O₃, 15 à 40 % en poids de SrO, 1 à 20 % en poids de F₂ et 0 à 15 % en poids de P₂O₅ sur la base de la transformation en oxyde et est sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins tels que les ions de Li, Na, K, Rb et Cs et d'ions de métaux alcalino-terreux tels que les ions de Ba, Mg (et Ca) et Ba. Pour une amélioration supplémentaire des propriétés physiques, 100 parties en poids de la poudre de verre subissent un traitement de surface avec 0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou un fluorure.

Description

5 La présente invention se rapporte à des ciments dentaires et, notamment, à des ciments dentaires à base d'ionomère du verre. Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation de poudres de verre au fluoroaluminosilicate comme ciments dentaires à base d'ionomère du verre.

10 Les ciments dentaires à base d'ionomère du verre sont obtenus principalement par réaction de prise d'un composant acide, composé essentiellement d'acide polyacrylique, avec des poudres de verre au fluoroaluminosilicate en présence d'eau et constituent l'une des matières dont l'usage dans l'art dentaire est très répandu. Des ciments à base d'ionomère du verre, qui sont caractérisés par une excellente bio-compatibilité, forment des liaisons chimiques avec la substance des dents et fournissent une masse durcie qui est translucide et d'une qualité esthétique excellente; on s'attend en plus à ce qu'ils renforcent les dents en raison du fluor qu'ils contiennent. De part leurs avantages hors du commun, les ciments dentaires à base d'ionomère du verre sont largement utilisés dans des applications variées, telles que l'obturation restaurative, la fixation au moyen de ciments de couronnes, d'incrustations et de bridges ou de bandes orthodontiques, le revêtement de cavités, la réalisation de noyaux et le colmatage de cavités et fissures.

15 Toutefois, la combinaison seule de poudres de verre d'aluminosilicate avec l'acide polyacrylique fournit une pâte de ciment de faible fluidité et d'une aptitude médiocre à la manipulation. Par ailleurs, comme le ciment nécessite une longue période de temps pour une prise complète, sa surface se désintègre par contact avec la salive ou l'eau dans la bouche d'un patient et devient cassante, de sorte que sa résistance finale et son aspect esthétique sont déficients.

20 De nombreux procédés ont été étudiés dans le but de remédier à ces désavantages. Par exemple, dans la demande de brevet japonais publiée No 52(1977)-101 893, on décrit un liquide de prise contenant une solution aqueuse à 40-60% d'acide polyacrylique ou d'un copolymère d'acide acrylique et un ou plusieurs acides carboxyliques polybasiques en quantités de 7 à 25% par rapport au poids total. Avec ce liquide, on pouvait obtenir des vitesses de réaction plus élevées et une meilleure résistance à l'écrasement. La demande de brevet japonais publiée No 57(1982)-2 210 fait état d'un liquide de prise pour ciments ionomères du verre, qui contient de l'acide tartrique et un sel d'un complexe fluoré avec un copolymère d'acide acrylique et qui permet d'obtenir les résultats susmentionnés, et possède une solubilité plus basse. D'autre part, la demande de brevet japonais No 60(1985)-206 299 décrit des ciments dentaires à base d'ionomère du verre contenant des poudres de verre traitées en surface avec un fluorure et montre qu'une pâte de ciment, qui vient d'être mélangée, présente une meilleure fluidité et aptitude à la manipulation pour le mélange.

35 Bien que, comme cité auparavant, plusieurs recherches aient été entreprises pour améliorer les ciments dentaires à base d'ionomère du verre, les ciments dentaires développés jusqu'à présent ont beaucoup de désavantages et demeurent loin des ciments idéals. Par exemple, tandis que la solubilité dans l'eau distillée des verres au phosphate de zinc est d'à peu près 0,03%, telle que mesurée selon JIS T 6602, celle des ciments ionomères du verre est de 0,2% et plus. A cet égard, il y a encore beaucoup à modifier. Lorsqu'on considère l'application effective des ciments à base d'ionomère de verre dans la bouche, à des fins cliniques, il semble indispensable de réduire leur solubilité pour améliorer leur durabilité dans la bouche. Dans le cas des ciments courants à base d'ionomère du verre, on observe un phénomène de fragilité de la surface du ciment, que l'on pense être relationné avec la solubilité, lorsque ces ciments entrent en contact avec la salive, à un stade initial du processus de prise. La surface du ciment, qui n'est pas complètement durcie, est facilement attaquée par l'eau et dissoute dans celle-ci, ce qui entraîne un problème de perte de translucidité. Ce problème mène à un défaut sérieux en ce qui concerne l'aspect esthétique, lors de l'emploi de ce ciment pour des obturations. Pour cette raison, il est nécessaire d'appliquer un vernis résistant à l'eau sur la surface du ciment, immédiatement après l'opération d'obturation, afin d'empêcher l'effet de l'eau. En outre, les ciments durcis possèdent une meilleure résistance à l'écrasement, mais qui est encore insuffisante, en comparaison avec celle de la substance des dents. Il y a donc une demande croissante pour obtenir une amélioration de cette résistance à l'écrasement.

40 Relativement aux propriétés générales des matières dentaires fournies aux milieux cliniques sous forme de produits semi-prêts, il serait préférable que la durée pour la manipulation puisse être longue et que le temps de prise soit court. Autrement dit, la pâte de ciment devrait de préférence garder son aptitude à l'écoulement pendant le temps strictement nécessaire à sa manipulation et sa prise devrait être aussi brusque que possible. Toutefois, à cet égard, les ciments ionomères du verre courants sont encore loin de l'idéal.

55 Comme résultat inattendu des études faites sur les poudres de verre au fluoroaluminosilicate utilisées pour les ciments dentaires à base d'ionomère du verre, en vue d'une amélioration des propriétés susmentionnées, on a découvert que certains verres, ne contenant pas de métaux alcalins, sont parfaitement appropriés pour le but de la présente invention.

60 Selon une forme d'exécution de l'invention, on fournit une poudre de verre au fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires à base d'ionomère du verre, ayant un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une grandeur moyenne de particule de 0,02 à 10 μm et contenant, comme constituants, 20 à 50% en poids de SiO_2 ,

20 à 40% en poids de Al_2O_3 , 15 à 40% en poids de SrO, 1 à 20% en poids de F_2 et qui est sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins de Li, Na, K, Rb et Cs et des ions de Be, Mg et Ba, des métaux alcalino-terreux. La poudre de verre selon cette première forme d'exécution de l'invention a une solubilité plus faible, une résistance à l'eau excellente et une sensibilité à l'eau très basse dans les premiers stades de la prise. Par ailleurs, un ciment ionomère du verre obtenu en utilisant les présentes poudres de verre permet un temps de manipulation suffisant et durcit plus rapidement. De surcroît, ce ciment ionomère du verre présente bien d'autres avantages, y compris de meilleures propriétés physiques, comme la résistance à l'écrasement et radio-opacité.

Selon une deuxième forme d'exécution de l'invention, on fait une poudre de verre dans laquelle on exclut, de la poudre de verre selon la première forme d'exécution de l'invention, le CaO. Cela veut dire qu'on réalise une poudre de verre au fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires à base d'ionomère du verre, ayant un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une grandeur moyenne de particule de 0,02 à 10 μm , qui contient, comme constituants, 20 à 50% en poids de SiO_2 , 20 à 40% en poids de Al_2O_3 , 15 à 40% en poids de SrO, 1 à 20% en poids de F_2 et 0 à 15% en poids de P_2O_5 sur la base de l'oxyde transformé, et qui est sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins tels que les ions de Li, Na, K, Rb et Cs et des ions de Be, Mg, Ca et Ba, des métaux alcalino-terreux. Un ciment ionomère du verre faisant usage de cette poudre de verre exempte de Ca présente une résistance à l'eau beaucoup plus élevée et de meilleures caractéristiques en ce qui concerne la sensibilité à l'eau dans les phases initiales de la prise, la manipulation lors du mélange, la prise, la radio-opacité et autres propriétés physiques.

Par «sensiblement exempte», on veut dire ici une teneur inférieure à par exemple 10 ppm.

Selon une troisième forme d'exécution de l'invention, on fournit une poudre de verre au fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires à base d'ionomère du verre, caractérisée en ce que la poudre de verre selon la première ou la deuxième forme d'exécution de l'invention est traitée en surface avec un acide et/ou un fluorure dans une quantité de 0,01 à 5 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de poudre de verre.

En plus des effets tels que l'amélioration de la solubilité et la diminution de la sensibilité à l'eau dans la phase initiale de la prise, les ciments à base d'ionomère du verre contenant les poudres de verre traitées en surface selon l'invention sont efficaces en ce qu'ils améliorent aussi l'aptitude à l'écoulement et donc la manipulation lors du mélange de la pâte de ciment.

Les ciments dentaires à base d'ionomère du verre, dans lesquels on emploie les poudres de verre au fluoroaluminosilicate faisant l'objet de l'invention, possèdent une solubilité plus faible, mais une meilleure durabilité, comme citée auparavant. Par ailleurs, leur sensibilité à l'eau dans la phase initiale de la prise, immédiatement après le mélange, est moindre.

Les propriétés de prise des ciments à base d'ionomère du verre sont nettement meilleures et l'aptitude à l'écoulement ou fluidité des pâtes de ciment est gardée pendant une durée de temps accrue, leur prise étant ainsi plus rapide. Les manipulations cliniques pour des opérations de colmatage, obturation, etc. peuvent donc se dérouler de façon satisfaisante avec suffisamment de temps. En plus, les ciments à base d'ionomère du verre présentent une combinaison de propriétés nettement améliorées, telles qu'une plus grande résistance à l'écrasement et à la désintégration en concurrence avec la radio-opacité. Encore plus, l'aptitude à l'écoulement des pâtes de ciment est suffisante.

La poudre de verre utilisée dans la présente invention aura un poids spécifique réel dans une gamme de 2,4 à 3,5. Le poids spécifique réel d'une poudre de verre peut être mesuré par les méthodes généralement employées et qui font usage d'une bouteille à gravité spécifique. Lorsque la poudre a un poids spécifique de 2,4 ou moins, elle devient trop légère pour pouvoir être mélangée avec le liquide, de sorte que ce mélange devient difficile. Pour cette raison, la poudre aura, de préférence, un poids spécifique supérieur à 2,4. D'un autre côté, lorsque les poudres ont des poids spécifiques qui dépassent 3,5, la proportion de Al_2O_3 , SiO_2 et F_2 , qui a une influence sur la réactivité, s'éloigne de la portée préférée de l'invention, ce qui donne comme résultat une réactivité plus faible. Ainsi, on préfère que le poids spécifique de la poudre de verre soit compris dans une fourchette de 2,4 à 3,5 inclusif.

Selon l'invention, il est nécessaire que les poudres de verre présentent une grandeur moyenne de particule de 10 à 0,02 μm . L'emploi de poudres de verre dont les particules ont une grandeur moyenne supérieure à 10 μm n'est pas préféré, car leur usage comme ciments de lutage est préjudiciable aux couronnes coulées de précision. Dans ce cas, une couronne, incrustation ou bridge sera disposée trop éloignée de la cavité dentaire. Ceci rend l'équilibration occlusive difficile et a un effet défavorable sur la durabilité du ciment dans la bouche. De même, l'usage de poudres ayant une grandeur moyenne de particule supérieure à 10 μm pour des obturations réparatrices pose un problème lié à une sensation de touche, car il est impossible d'obtenir, par la méthode usuelle de polissage, l'égalité de surface de la matière d'obturation qui est désirable. Par ailleurs, la réaction de prise de ces poudres avec un liquide est tellement lente que leur sensibilité à l'eau dans la phase initiale de la prise est accrue. Pour ces raisons, les poudres de verre doivent avoir une grandeur moyenne de particule de 10 μm ou moins. D'autre part, avec les poudres de verre fines, de grandeur moyenne de particule de 0,02 μm ou moins, il devient très difficile de réaliser un mélange efficace. Ceci implique une réduction dans le rapport poudre/liquide, en raison de la difficulté d'incorporer et mélanger la poudre au liquide. Ainsi, la grandeur moyenne de particule des poudres de verre doit être limitée à la fourchette de 0,02 à 10 μm inclusif. Une mesure directe de la grandeur moyenne de particule des poudres de verre peut être facilement obtenue avec un micros-

cope électronique. Par «grandeur de particule», on entend ici la valeur dite valeur moyennée des diamètres long-court des particules.

Les poudres de verre à l'aluminosilicate généralement employées dans les ciments à base d'ionomère du verre sont d'un verre nommé verre au silicate. En raison de leur structure, dans laquelle l'Al est remplacé à la position de Si, la présence d'ions métalliques est nécessaire, essentiellement pour l'équilibre des charges. Parmi ces ions de métaux, les ions de métaux alcalins sont particulièrement efficaces dans la réduction des points de fusion de verre et facilitent la fabrication de ces verres. Cependant, on a trouvé que les ions de métaux alcalins ont une influence défavorable sur la nature des ciments à base d'ionomère du verre. Par exemple, il a été remarqué qu'une masse durcie de ciment ionomère du verre, faisant usage de poudres de verre contenant ces ions, est très soluble dans l'eau. Autrement dit, ces poudres de verre sont responsables des détériorations de la résistance à l'eau lors de leur emploi dans la bouche. La solubilité d'un ciment ionomère du verre, contenant des poudres de verre exemptes de ces ions de métaux alcalins, décroît donc fortement. Ceci implique que, lorsqu'on applique un tel ciment dans la cavité buccale pendant une longue période, on obtient des résultats favorables eu égard de la rétention d'eau et de la résistance à l'eau du ciment solidifié. La sensibilité à l'eau du ciment au stade initial de la prise était également fortement réduite par la suppression des ions de métaux alcalins. Par conséquent, même lorsque la surface du ciment entre en contact avec l'eau pendant la prise initiale, on peut supprimer, de façon substantielle, un phénomène d'embuée de la surface, qui mène à des détériorations dans les caractéristiques de translucidité et qualité esthétique.

Ainsi, selon l'invention, la teneur en ions de métaux alcalins, tels que les ions de Li, Na, K, Rb et Cs, est sensiblement nulle. Autrement dit, des composés de métaux alcalins ne peuvent pas être utilisés intentionnellement comme matière première pour fabriquer des verres selon la présente invention. Les poudres de verre au fluoroaluminosilicate exemptes d'ions de métaux alcalins, qui font l'objet de la présente invention, ont également un effet favorable sur les caractéristiques de prise. Il est ainsi possible d'augmenter la période de temps pendant laquelle une pâte de ciment garde sa fluidité, c'est-à-dire le temps de travail. Réciproquement, les ciments ionomères du verre qui comportent des poudres de verre contenant des ions de métaux alcalins auront un temps de travail court, car la viscosité d'une pâte de ciment obtenue à partir de ces verres augmente rapidement juste après le mélange.

En général, les ions de métaux alcalino-terreux contenus dans les poudres de verre réagissent plus rapidement que les ions d'aluminium, au cours de la prise des ciments ionomères du verre. Les ions de métaux alcalino-terreux jouent donc un rôle considérable dans la phase initiale de la réaction. Toutefois, compte tenu de la toxicité bien connue des ions Ba^{2+} , leur addition aux réactifs, dans les poudres de verre des ciments à base d'ionomère du verre selon l'invention, n'est pas préférée, ces ciments étant des biomatériaux. Lorsqu'on ajoute des ions Be et Mg au verre d'aluminosilicate selon l'invention, sa réaction de prise est tellement ralentie qu'il ne faut pas s'attendre à des caractéristiques de prise brusque. Par ailleurs, d'autres propriétés physiques subissent également une détérioration.

Comme exemples d'ions de métaux alcalino-terreux qui sont appropriés, on citera les ions de Ca et Sr, les ions de Sr étant préférés. Le verre à l'aluminosilicate contenant des ions de Sr, plutôt que des ions de Ca, subit une réaction de prise plus rapide et présente d'excellentes propriétés physiques, notamment une excellente résistance à l'écrasement. Les ions de Sr constituent un composant essentiel de la présente invention. Les ions de Ca ne seront pas nécessairement ajoutés. Le verre à l'aluminosilicate contenant des ions de Sr présente un avantage supplémentaire, celui de conférer de la radio-opacité. Cette radio-opacité est importante pour les diagnostics, car il faut pouvoir confirmer les emplacements pour obturations, incrustations, etc. lorsque le ciment est employé dans ces buts.

Le verre selon l'invention sera composé essentiellement d'ions de Si, Al, Sr, F et O et, de préférence, devra contenir des ions de P. Conformément à la présente invention et suivant la pratique courante dans les cas où la composition de verres est exprimée, d'une façon générale, en termes de pourcentage en poids, des ions tels que les ions de Si, Al, Sr et P, excepté les ions de F, sont transformés dans leurs oxydes, les ions de F restant non-transformés. Les pourcentages des ions respectifs dans la composition sont alors définis sur la base du poids total, correspondant à 100 %. Par conséquent, les constituants essentiels de la présente invention sont les SiO_2 , Al_2O_3 , SrO, P_2O_5 et F_2 .

Dans la poudre de verre selon l'invention, la proportion de SiO_2 dans la composition du verre est de 20 à 50% en poids par rapport au poids total de poudre de verre.

Si le verre contient du SiO_2 dans une proportion supérieure à 50% en poids, sa réactivité et résistance se trouvent réduites, de sorte qu'on ne peut l'utiliser comme partie de ciments ionomères du verre. En outre, la masse durcie devient plus soluble et moins résistante à l'eau. Des verres ayant dans leur composition une quantité de SiO_2 inférieure à 20% en poids sont difficiles à fabriquer et fournissent des ciments ionomères du verre de solubilité accrue et, ainsi, d'une moindre résistance. Les matières premières du SiO_2 comprennent principalement le sable de silice (SiO_2), le kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) et similaires.

Les verres selon l'invention comprennent dans leur composition une proportion de Al_2O_3 allant de 20 à 40% en poids, par rapport au poids total de la poudre de verre. Si les quantités d' Al_2O_3 sont inférieures à 20% en poids, les ciments ionomères du verre obtenus à partir de ces verres durcissent à des vitesses de réaction très basses et, une fois solidifiés, présentent des propriétés physiques détériorées.

Des verres dont la composition inclut une teneur en Al_2O_3 supérieure à 40% en poids présentent des points de fusion trop élevés et fournissent des ciments dentaires de translucidité et qualité esthétique médiocres. Par conséquent, la teneur en Al_2O_3 dans la composition des verres selon l'invention est limitée à une fourchette de 20 à 40% en poids par rapport au poids total de la poudre de verre.

5 Comme matières premières pour Al_2O_3 , on peut utiliser par exemple l'alumine (Al_2O_3), l'hydroxyde d'aluminium [$Al(OH)_3$], le kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), le fluorure d'aluminium (AlF_3), le phosphate d'aluminium ($AlPO_4$) et similaires.

10 La proportion de SrO utilisée dans l'invention est limitée à une fourchette de 15 à 40% en poids, sur la base du poids total de la poudre de verre. Les verres dont la composition contient SrO en quantités inférieures à 15% en poids sont de fabrication difficile et fournissent des pâtes de ciment moins actives. Par ailleurs, on trouve une réduction de la radioopacité. Des compositions contenant du SrO en quantités supérieures à 40% en poids rendent de nouveau la fabrication du verre difficile et fournissent des ciments dentaires qui doivent être manipulés dans un laps de temps plus court, présentent des propriétés physiques plus pauvres et ne peuvent pratiquement pas être employés. Les matières premières du SrO
15 utilisé dans l'invention peuvent inclure le carbonate de strontium ($SrCO_3$), l'hydroxyde de strontium [$Sr(OH)_2$], l'oxyde de strontium (SrO), le fluorure de strontium (SrF_2), le phosphate de strontium [$Sr_3(PO_4)_2$] et similaires.

20 Conformément à la présente invention, la proportion de F_2 est limitée à une fourchette de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de poudre de verre. Les verres dont la composition a une teneur en fluor inférieure à 1% en poids présentent un point de fusion trop élevé. Le fluor est nécessaire pour la fusion du verre. Autrement dit, le fluor est très efficace pour baisser le point de fusion de verres et agit comme un fondant. En quantités inférieures à 1% en poids, le fluor n'a pas d'effet sensible sur le point de fusion des verres. Aussi, la réactivité des poudres décroît lorsque la quantité de fluor est inférieure à 1% en poids. D'autre part, si le fluor (F_2) est incorporé dans les compositions des verres en quantités
25 supérieures à 20% en poids, la réactivité des poudres de verre diminue de nouveau, de sorte que les ciments durcis résultants ont des propriétés physiques appauvries. La solubilité des ciments se trouve aussi augmentée. Pour ces raisons, la teneur en fluor est limitée à la fourchette de 1 à 20% en poids. Les matières premières pour le fluor peuvent inclure le fluorure de strontium (SrF_2), le fluorure d'aluminium (AlF_3) et similaires.

30 On peut faire usage de phosphates pour baisser les points de fusion des verres, bien qu'ils ne soient pas nécessairement ajoutés aux compositions de verres. Cependant, il y a lieu de remarquer que les phosphates peuvent servir à augmenter le temps de travail des pâtes de ciment. Pour cette raison, les phosphates peuvent être ajoutés aux compositions en quantités déterminées, de façon à améliorer la manipulation lors du mélange de la pâte de ciment. Toutefois, l'addition du phosphate, en quantités supérieures à 15% en poids, calculées sur P_2O_5 , n'est pas convenable, car la réaction de prise des ciments dentaires devient trop lente. La proportion de phosphate est donc limitée à une fourchette de 0 à 15% en poids, calculée sur la base de P_2O_5 . Les matières premières pour P_2O_5 peuvent inclure, par exemple, le phosphate d'aluminium ($AlPO_4$), le phosphate de strontium [$Sr_3(PO_4)_2$] et similaires.
35

40 Comme précité, les verres à l'aluminosilicate selon l'invention contiennent SiO_2 , Al_2O_3 , SrO, F_2 et P_2O_5 comme constituants principaux et sont sensiblement exempts d'ions de métaux alcalins, tels que les ions de Li, Na, K, Rb et Cs et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions de Be, Mg et Ba. Il va de soi, cependant, qu'il n'y a aucune limitation imposée à d'autres éléments. Comme décrit auparavant, les proportions de SiO_2 , Al_2O_3 , SrO, F_2 et P_2O_5 ont une influence sur divers facteurs, comme le temps de travail, le temps de prise initiale, les propriétés physiques telles que solubilité, translucidité et poids spécifique. Les matières premières pour ces substances ne sont pas limitées à celles susmentionnées et peuvent être prévues et formulées sur la base des calculs en vue d'une composition déterminée. Ce qui est essentiel dans la présente invention est que les composants critiques des verres puissent être compris dans le domaine défini par l'invention.
45

50 Les poudres de verre selon l'invention peuvent être obtenues par fusion des matières premières précitées, refroidissement et ensuite pulvérisation, de façon conventionnelle. Par exemple, on peut peser et mélanger les matières premières ensemble, fondre à une température dépassant $1000^\circ C$, refroidir à l'air et pulvériser dans un broyeur à boulets, etc. Préférentiellement, les poudres résultantes peuvent être passées à travers un tamis pour éliminer les particules plus grandes. Généralement, les poudres passeront, de préférence, à travers un tamis de 80 ou, encore mieux, de 120.
55

60 Comme acides pouvant être employés pour le traitement de surface selon l'invention, on mentionne les acides phosphorique, chlorhydrique, pyrophosphorique, tartrique, citrique, glutarique, malique, acétique, etc. Dans le même but, on peut également utiliser des phosphates monobasiques ou dibasiques qui sont des substances acides. Comme fluorures destinés au traitement de surface selon l'invention, on peut appliquer les fluors cités dans la demande de brevet japonais No 60(1985)-206 229. Si l'on traite en surface les poudres de verre exemptes d'ions de métaux alcalins et d'une partie des ions de métaux alcalino-terreux, comme ceux cités auparavant, avec ces acides et/ou fluorures, non seulement les propriétés physiques sont améliorées, mais aussi l'aptitude à l'écoulement et à la manipulation de la pâte de ciment sera accrue. Ainsi, lorsque les verres à l'aluminosilicate selon la présente invention sont traités en surface avec les acides et/ou les fluorures, les ciments dentaires à base d'ionomère de verre obtenus
65

ont une performance nettement meilleure que les ciments dentaires connus. Les fluorures sont préférés aux acides, eu égard aux propriétés physiques. Il est évident que les verres à l'aluminosilicate peuvent être traités simultanément ou successivement avec les acides et les fluorures. Le traitement en surface peut être effectué par mélange mécanique dans un broyeur, etc. Alternativement, les acides ou fluorures peuvent être dissous dans l'eau distillée ou dans certains solvants, qui sont alors mélangés avec les poudres de verre et enlevés ensuite par séchage.

Comme acides polymériques, employés en combinaison avec les poudres de verre selon l'invention pour préparer des ionomères du verre dentaires, on peut citer les liquides connus de ciments à base d'ionomère du verre. Par exemple, on peut faire usage de l'acide polyacrylique, de copolymères de l'acide acrylique, de l'acide polymaléique, etc. Par ailleurs, des liquides de prise améliorés connus peuvent également être employés. Par exemple, on préfère particulièrement les liquides de prise contenant des acides carboxyliques polybasiques qui sont décrits dans la demande de brevet japonais publiée No 52(1977)-101 893. Ces acides polymériques ou acides carboxyliques polybasiques peuvent être totalement ou partiellement réduits à une poudre et mélangés avec les poudres de verre selon la présente invention, pour des applications pratiques. Dans ce cas, aucun problème ne se posera si le mélange est effectué en présence d'une quantité appropriée d'eau.

L'invention sera maintenant expliquée de façon plus détaillée en référence aux exemples et exemples comparatifs qui suivent.

Exemple 1

Dans un mortier, on a suffisamment mélangé 25,6 g d'hydroxyde d'aluminium $[Al(OH)_3]$, 37,4 g de sable de silice (SiO_2), 2,1 g de carbonate de strontium ($SrCO_3$), 11,0 g de fluorure d'aluminium (AlF_3) et 23,9 g de phosphate de strontium $[Sr_3(PO_4)_2]$. Ensuite, on a placé le mélange dans un creuset en porcelaine qui fut alors fixé dans un four électrique. Le four fut amené à $1200^\circ C$ et constamment contrôlé à cette température pendant 3 heures. Après un refroidissement à l'air, le produit a été pulvérisé dans un broyeur à boulets pendant 20 heures. Les poudres ont été passées à travers un tamis de 120 mesh pour obtenir des poudres de ciment pour lesquelles on a trouvé un poids spécifique de 2,68 et une grandeur moyenne de particule de $3,4 \mu m$. Les poudres de ciment furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120641), dans une proportion de 1,8 g pour 1,0 g, afin de mesurer les propriétés physiques. Le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement et le taux de désintégration ont été mesurés conformément à la norme JIS T 6602 telle que spécifiée pour un ciment dentaire au phosphate de zinc. Pour déterminer le temps de travail, on a fait entrer en contact avec la surface d'une pâte de ciment déjà mélangée l'extrémité d'une spatule. Le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale a été mesuré entre 10 minutes et 60 minutes après le début du mélange selon la norme JIS T 6602. Dix minutes après ce début du mélange, le ciment durci fut submergé dans l'eau distillée, d'où il a été retiré après 60 minutes. Afin de mesurer l'aptitude à l'écoulement ou fluidité de la pâte de ciment, on a appliqué une charge de 120 g à 0,5 ml de la pâte de ciment par le procédé de mesure de la consistance standard conforme à JIS T 6602 et le diamètre (moyenne diamètre court/diamètre long) de la pâte de ciment ainsi étendue a été mesuré. Toutefois, la charge a été appliquée sur la pâte de ciment 1,5 minute après le début de l'opération de mélange. Ainsi, les valeurs mesurées pour la consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale ont été respectivement de 30 mm, 2 minutes 55 secondes, 5 minutes 15 secondes, $1650 \pm 80 \text{ kg/cm}^2$, 0,09% et 0,52%. Ainsi, on a trouvé ce ciment excellent comme ciment de lutage dentaire.

Exemple 2

Dans un mortier, on a suffisamment mélangé 34 g de kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), 25,8 g de carbonate de strontium ($SrCO_3$), 15,6 g de phosphate d'aluminium ($AlPO_4$), 13,3 g de fluorure d'aluminium (AlF_3) et 11,3 g de sable de silice (SiO_2). Ensuite, on a placé le mélange dans un creuset en porcelaine qui fut alors chauffé dans un four électrique. Après échauffement, le four fut maintenu à une température intérieure constante de $1250^\circ C$ pendant 3 heures. Après la fusion, la matière fondue fut refroidie à l'air, pulvérisée dans un broyeur à boulets pendant 25 heures et passée à travers un tamis de 120 mesh pour obtenir des poudres de ciment pour lesquelles on a trouvé un poids spécifique de 2,77 et une grandeur moyenne de particule de $2,8 \mu m$. Les poudres de ciment furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,8 g pour 1,0 g. Ainsi, les valeurs mesurées par les procédés de l'exemple 1 pour la consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale ont été respectivement de 31 mm, 3 minutes 05 seconde, 5 minutes 15 secondes, $1780 \pm 90 \text{ kg/cm}^2$, 0,07% et 0,42%. Ainsi, on a trouvé ce ciment excellent comme ciment de lutage dentaire.

Exemple 3

Dans un mortier, on a suffisamment mélangé 52,3 g de kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 31,9 g de fluorure de strontium (SrF_2), 8,3 g de phosphate d'aluminium (AlPO_4) et 7,5 g de sable de silice (SiO_2). Ensuite, on a placé le mélange dans un creuset en porcelaine qui fut alors chauffé dans un four électrique. Après échauffement, le four fut maintenu à une température intérieure constante de 1280°C pendant 3 heures. Après la fusion, la matière fondue a été refroidie à l'air, pulvérisée dans un broyeur à boulets pendant 20 heures et passée à travers un tamis de 120 mesh pour obtenir des poudres de ciment pour lesquelles on a trouvé un poids spécifique de 2,87 et une grandeur moyenne de particule de 2,9 μm . Les poudres de ciment furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciments ionomères du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,8 g pour 1,0 g. Ainsi, les valeurs mesurées par les procédés de l'exemple 1 pour la consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale ont été respectivement de 30 mm, 3 minutes 00 seconde, 5 minutes 15 secondes, $1750 \pm 80 \text{ kg/cm}^2$, 0,08% et 0,45%. Ainsi, on a trouvé ce ciment excellent comme ciment de lutage dentaire.

Exemple 4

Dans un mortier, on a suffisamment mélangé 45,4 g de kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 8,1 g de sable de silice (SiO_2), 20,2 g de carbonate de strontium (SrCO_3), 8,8 g de fluorure de calcium (CaF_2), 6,8 g de fluorure d'aluminium (AlF_3) et 10,7 g de phosphate monocalcique monoacide ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ensuite, on a placé le mélange dans un creuset en porcelaine qui fut alors fixé dans un four électrique. La température du four fut augmentée et contrôlée à une température constante de 1150°C pendant 5 heures. Après un refroidissement à l'air, le produit fondu a été pulvérisé dans un broyeur à boulets pendant 20 heures et passé à travers un tamis de 120 mesh pour obtenir des poudres de ciment pour lesquelles on a trouvé un poids spécifique de 2,61 et une grandeur moyenne de particule de 3,2 μm . Les poudres de ciment furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,8 g pour 1,0 g. Ainsi, les valeurs mesurées par les procédés de l'exemple 1 pour la consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale ont été respectivement de 29 mm, 2 minutes 35 secondes, 5 minutes 30 secondes, $1580 \pm 60 \text{ kg/cm}^2$, 0,12% et 0,65%. Ainsi, on a trouvé ce ciment excellent comme ciment de lutage dentaire.

Exemples 5 à 8

Cent (100) g des poudres de verre préparées dans chacun des exemples 1 à 4 ont été mélangées avec 100 g d'une solution aqueuse d'hexafluorotitanate de potassium à 1% pour préparer une pâte qui fut ensuite traitée en surface par séchage dans un séchoir ayant une température de 120°C, pour évaporation de l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,9 g pour 1,0 g, afin de mesurer la consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale, ces mesures ayant été effectuées selon les procédés de l'exemple 1. Les résultats sont résumés au tableau 1 et indiquent que les ciments sont non seulement excellents comme ciments de lutage, mais aussi supérieurs, en ce qui concerne leur aptitude à être manipulés, aux ciments des exemples 1 à 4, qui n'avaient pas été traités en surface.

Tableau 1

Exemple N°	Consistance (mm)	Temps de travail (min. sec.)	Temps de prise initiale (min. sec.)	Résistance à l'écrasement (kg/cm^2)	Taux de désintégration (%)	Taux de désintégration juste après la prise initiale (%)
5	34	3 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	1960 ± 90	0.07	0.41
6	35	3 min. 35 sec.	5 min. 30 sec.	2020 ± 100	0.06	0.32
7	34	3 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	2010 ± 100	0.06	0.35
8	32	3 min. 05 sec.	5 min. 45 sec.	1820 ± 80	0.10	0.50
9	35	3 min. 35 sec.	5 min. 45 sec.	1920 ± 100	0.09	0.40
10	33	3 min. 10 sec.	6 min. 00 sec.	1750 ± 70	0.13	0.55

Exemples 9 et 10

Cent (100) g des poudres de verre préparées dans chacun des exemples 3 et 4 ont été mélangées avec 100 g d'une solution aqueuse de dihydrogenophosphate d'aluminium $[Al(H_2PO_4)_3]$ à 1%. Chacune des pâtes ainsi obtenues fut ensuite traitée en surface par séchage dans un séchoir ayant une température de 120°C pour évaporation complète de l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,9 g pour 1,0 g, afin de mesurer la consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale, ces mesures ayant été effectuées selon les procédés de l'exemple 1. Les résultats sont également donnés au tableau 1. On a trouvé que les ciments étaient excellents comme ciments de lutage dentaire.

Exemples 11 à 14

Les poudres de verre traitées en surface comme dans les exemples 5 à 8 ont été mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type II [for filling] Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 220 641), dans une proportion de 2,7 g pour 1,0 g, afin de mesurer les propriétés physiques comme dans l'exemple 1. Les résultats sont présentés au tableau 2. Il y a lieu de remarquer que la consistance a été déterminée avec une charge de 2,5 kg. Par conséquent, les ciments obtenus selon ces exemples ont été trouvés excellents comme ciments ionomères du verre pour obturations.

Tableau 2

Exemple N ^o	Consistance (mm)	Temps de travail (min. sec.)	Temps de prise initiale (min. sec.)	Résistance à l'écrasement (kg/cm ²)	Taux de désintégration (%)	Taux de désintégration juste après la prise initiale (%)
11	31	3 min. 15 sec.	4 min. 00 sec.	2260 ± 110	0.05	0.31
12	33	3 min. 25 sec.	4 min. 00 sec.	2370 ± 120	0.04	0.22
13	32	3 min. 15 sec.	4 min. 00 sec.	2320 ± 120	0.04	0.25
14	30	2 min. 50 sec.	4 min. 15 sec.	2100 ± 110	0.08	0.36

Exemple comparatif 1

Dans un mortier, on a suffisamment mélangé 40 g de sable de silice (SiO₂), 26 g d'alumine (Al₂O₃), 12 g de fluorure de sodium (NaF), 15 g de carbonate de calcium (CaCO₃) et 7 g de phosphate de calcium [Ca₃(PO₄)₂]. Ensuite, on a placé le mélange dans un creuset en porcelaine et on l'a fondu à 1150°C dans un four électrique pendant 3 heures. Après la fusion, le produit fondu fut refroidi à l'air, pulvérisé dans un broyeur à boulets pendant 20 heures et passé à travers un tamis de 120 mesh pour obtenir des poudres de ciment. Ces poudres de ciment furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,4 g pour 1,0 g, afin de mesurer les propriétés physiques. La consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale, mesurés selon les procédés de l'exemple 1, étaient respectivement de 27 mm, 1 minute 30 secondes, 5 minutes 30 secondes, 1350 ± 70 kg/cm², 0,65% et 1,52%.

Les produits des exemples 1 à 8 étaient donc supérieurs, eu égard à toutes les propriétés physiques, à ceux de l'exemple comparatif 1 et excellents comme ciments de lutage dentaire.

Exemple comparatif 2

Cent (100) g des poudres de verre de l'exemple comparatif 1 ont été mélangées avec 100 g d'une solution aqueuse d'hexafluorotitanate de potassium à 1%, pour préparer une pâte qui fut ensuite traitée en surface par séchage dans un séchoir ayant une température de 120°C, afin d'évaporer l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues furent alors mélangées avec un liquide de prise de ciment ionomère du verre disponible dans le marché (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit sous le numéro de série 120 641), dans une proportion de 1,5 g pour 1,0 g. La consistance, le temps de travail, le temps de prise initiale, la résistance à l'écrasement, le taux de désintégration et le taux de désintégration immédiatement après la prise initiale, déterminés par les procédés de l'exemple 1, étaient respectivement de 28 mm, 1 minute 45 secondes, 6 minutes 00 seconde, 1470 ± 80 kg/cm², 0,40%

et 1,22%. Les ciments de lutage dentaire selon les exemples 1 à 10 présentaient de meilleures propriétés physiques que ceux de l'exemple comparatif 2.

Exemple comparatif 3

5

Des poudres de ciment et un liquide de prise similaires à ceux employés dans l'exemple comparatif 2 ont été mélangés dans une proportion de 2,2 g de poudre pour 1,0 g de liquide, afin d'obtenir une consistance appropriée pour obturation. Les propriétés physiques ont été déterminées comme dans les exemples 11 à 14.

10

Les valeurs de la consistance, temps de travail, temps de prise initiale, résistance à l'écrasement, taux de désintégration et taux de désintégration immédiatement après la prise initiale étaient respectivement de 30 mm, 2 minutes 20 secondes, 4 minutes 15 secondes, 1680 ± 100 kg/cm², 0,32% et 0,75%. Ainsi, les produits des exemples 11 à 14 sont des ciments excellents pour l'obturation dentaire qui sont supérieurs, en toutes les propriétés physiques, à ceux de l'exemple comparatif 3.

15

Exemple expérimental 1

20

Les pâtes de ciment mélangées des exemples 1 à 10 et de l'exemple comparatif 1 ont été durcies à une épaisseur de 1 mm, pendant que des dents étaient coupées à une épaisseur de 1 mm. Des roentgenographies des échantillons ont été prises avec un dispositif roentgenographique pour buts dentaires, afin de comparer ces échantillons relativement à leur radio-opacité. Comme résultat, on a trouvé que les produits des exemples 1 à 10 présentaient une plus forte radio-opacité que l'émail des dents, tandis que le produit de l'exemple comparatif 1 ne présentait aucune radio-opacité.

25

Revendications

30

1. Poudre de verre au fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires à base d'ionomère du verre, ayant un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une grandeur moyenne de particule de 0,02 à 10 µm, contenant, dans sa composition, 20 à 50% en poids de SiO₂, 20 à 40% en poids de Al₂O₃, 15 à 40% en poids de SrO, 1 à 20% en poids de F₂ et étant sensiblement exempte d'ions de métaux alcalin de Li, Na, K, Rb et Cs et des ions de Be, Mg et Ba, des métaux alcalino-terreux.

35

2. Poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend jusqu'à 15% en poids de P₂O₅.

3. Procédé de fabrication d'une poudre de verre selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on traite en surface la poudre de verre par 0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou d'un fluorure.

40

45

50

55

60

65