

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 610 916**

②1 N° d'enregistrement national :

**88 01370**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 03 C 4/18, 3/112; C 04 B 12/00.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 5 février 1988.

③0 Priorité : JP, 13 février 1987, n° 29788/1987.

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

⑦2 Inventeur(s) : Shoji Akahane ; Satoshi Tosaki ; Kazuo Hirota ; Kentaro Tomioka.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 33 du 19 août 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Malemont.

⑤4 Poudres de verre pour ciments dentaires d'ionomère-verre.

⑤7 Cette poudre de verre fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomère-verre présente une densité allant de 2,4 à 3,5 et une dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ ; dans ses composants, elle contient de 20 à 50 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40 % en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40 % en poids de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20 % en poids de  $\text{F}_2$  et de 0 à 15 % en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et elle est sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et des ions de métaux alcalino-terreux que sont les ions Be, Mg (et Ca) et Ba. Pour améliorer encore ses propriétés physiques, 100 parties en poids de la poudre de verre sont traitées en surface par 0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou d'un fluorure.

FR 2 610 916 - A1

POUDRES DE VERRE POUR CIMENTS DENTAIRES D'IONOMERE-VERRE

La présente invention porte sur des ciments dentaires et, en particulier, sur des ciments dentaires d'ionomère-verre. De façon plus spécifique, la présente invention se rapporte à des poudres de verre fluoroaluminosilicate destinées à être utilisées comme ciments dentaires d'ionomère-verre.

Les ciments dentaires d'ionomère-verre sont obtenus à la base par réaction d'un composant acide, principalement constitué par de l'acide polyacrylique, avec des poudres de verre fluoroaluminosilicate, en présence d'eau, pour la prise, et ils constituent celles des matières qui ont été largement utilisées en art dentaire. Avec les ciments d'ionomère-verre caractérisés par le fait qu'ils présentent une biocompatibilité véritablement excellente, qu'ils se lient chimiquement au matériau de la dent et qu'ils donnent une masse durcie qui est transparente et d'un excellent caractère esthétique, on s'attend en outre à ce qu'ils renforcent ou consolident la dent en raison du fluor qu'ils contiennent. En raison de leurs avantages remarquables, les ciments d'ionomère-verre ont été largement utilisés pour de nombreux objectifs, comme l'obturation de reconstitution, la cimentation des couronnes, des inlays et des bridges ou des bandes orthodontiques, le garnissage des cavités, la réalisation de faux-moignons et le scellement des puits et des sillons.

Cependant, une simple combinaison de poudres de verre aluminosilicate avec un acide polyacrylique donne une pâte de ciment, qui est médiocre à la fois en ce qui concerne l'aptitude à l'écoulement et l'aptitude au façonnage. En outre, étant donné que le ciment demande une longue période de temps pour que sa prise soit complète, il se désagrège en surface lorsqu'il est mis en contact avec la salive ou avec l'eau de la bouche du patient, et il devient friable, ne réussissant donc pas à fournir sa résistance finale et son caractère esthétique. Comme cela est bien

connu par un précédent rapport, de nombreux procédés ont été  
recherchés et expérimentés, dans le but de surmonter ces  
inconvenients. Par exemple, le Brevet Japonais Mis à la  
Disposition du Public n° 52(1977)-101893 décrit un liquide  
5 de prise contenant une solution aqueuse à 45 à 60% d'acide  
polyacrylique ou d'un copolymère acrylique, et au moins un  
acide carboxylique polybasique en une quantité de 7 à 25% du  
poids total. Avec ce liquide, des vitesses de réaction  
supérieures et une résistance au broyage améliorée pouvaient  
10 être obtenues. Le Brevet Japonais Mis à la Disposition du  
Public n° 57(1982)-2210 décrit un liquide de prise pour  
ciments d'ionomère-verre, qui contient de l'acide tartrique  
et un sel fluoro-complexe avec un copolymère de l'acide  
acrylique, et qui a été trouvé comme produisant les effets  
15 précités et conduisant à une moindre solubilité. Par  
ailleurs, la Demande de Brevet Japonais n° 60(1985)-206299  
décrit des ciments dentaires d'ionomère-verre contenant des  
poudres de verre traitées en surface par un fluorure, et  
montre qu'une pâte de ciment, juste après le mélangeage, est  
20 améliorée en ce qui concerne son aptitude à l'écoulement, de  
même que son aptitude au mélangeage.

Comme cela a été établi dans ce qui précède,  
diverses recherches ont été faites pour trouver des  
perfectionnements aux ciments dentaires d'ionomère-verre;  
25 cependant, on trouve que les ciments dentaires, qui ont été  
développés jusqu'à maintenant, présentent de nombreux  
désavantages et sont encore loin de l'idéal. Par exemple,  
alors que la solubilité des ciments dentaires à base de  
phosphate de zinc dans l'eau distillée est d'environ 0,03%,  
30 telle que mesurée selon la norme JIS T 6602, celle des  
ciments d'ionomère-verre est de 0,2% et au-dessus. De ce  
point de vue, il y a encore beaucoup à modifier. Lorsque  
les ciments d'ionomère-verre sont réellement appliqués dans  
la bouche à des fins cliniques, une réduction de leur  
35 solubilité semble indispensable pour leur meilleure  
durabilité dans la bouche. Dans le cas des ciments courants

d'ionomère-verre, un phénomène de fragilisation de la surface du ciment, que l'on estime corrélé avec la solubilité, se produit lorsque ces ciments entrent en contact avec la salive à un stade précoce du processus de prise. La surface du ciment, qui n'est pas complètement durcie, est facilement attaquée par l'eau, et elle s'y dissout, posant ainsi le problème de la perte de sa transparence. Ce problème conduit à un défaut sérieux en considération du caractère esthétique, lorsque ce ciment est utilisé pour l'obturation de reconstitution. Pour cette raison, il est nécessaire d'appliquer un vernis capable d'être résistant à l'eau sur la surface du ciment juste après l'obturation, de façon à stopper l'attaque par l'eau. En outre, les ciments durcis avaient une résistance au broyage quelque peu améliorée, mais ils étaient encore insuffisants, par comparaison avec celle du matériau de la dent. Il y a donc une demande croissante envers une plus grande amélioration de la résistance au broyage de ces ciments.

Si l'on se réfère aux propriétés d'ensemble des matières dentaires fournies aux cliniciens sous la forme de produits semi-finis, le temps de façonnage devrait être, de préférence, long, et, au contraire, le temps de prise devrait être court. En d'autres termes, la pâte de ciment doit, de préférence, conserver son aptitude à l'écoulement seulement pendant le temps requis, et elle doit durcir aussi brusquement que possible. Cependant, les ciments courants d'ionomère-verre sont encore très loin de l'idéal de ce point de vue.

Par suite de recherches effectuées sur les poudres de verre fluoroaluminosilicate, utilisées pour des ciments dentaires d'ionomère-verre, dans le but d'améliorer les points précédents, il a été découvert, de façon inattendue, que certains verres, ne contenant pas de métal alcalin, conviennent pour atteindre l'objectif de la présente invention.

Conformément à un premier aspect de la présente invention, on propose une poudre de verre fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomère-verre, qui possède une densité allant de 2,4 à 3,5 et une dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et qui, dans ses composants, contient de 20 à 50% en poids de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40% en poids de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20% en poids de  $\text{F}_2$ , et de 0 à 15% en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et qui est sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et des ions de métaux alcalino-terreux que sont les ions Be, Mg et Ba. La poudre de verre conforme au premier aspect de la présente invention est trouvée comme ayant une solubilité inférieure, comme présentant une excellente résistance à l'eau, et comme ayant une sensibilité à l'eau très faible au stade initial de la prise. En outre, un ciment d'ionomère-verre, obtenu à l'aide des présentes poudres de verre, possède un temps de façonnage suffisant, à savoir qu'un laps de temps suffisant est laissé pour la manipulation, et il durcit plus rapidement. De plus, ce ciment d'ionomère-verre présente beaucoup d'autres avantages, y compris les améliorations des propriétés physiques, telles que la résistance au broyage, et la propriété d'être impénétrable aux radiations (radio-opacité) lui est conférée.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, on propose une poudre de verre dans laquelle  $\text{CaO}$  est exclu de la poudre de verre selon le premier aspect de l'invention. Autrement dit, on propose une poudre de verre fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomère-verre, qui présente une densité allant de 2,4 à 3,5 et une dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et qui, dans ses composants, contient de 20 à 50% en poids de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40% de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20% en poids de  $\text{F}_2$ , et de 0 à 15% en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la

base des oxydes convertis, et qui est sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et des ions de métaux alcalino-terreux que sont les ions Be, Mg, Ca et Ba. On a trouvé qu'un ciment d'ionomère-verre faisant usage de cette poudre de verre offre une bien meilleure amélioration en ce qui concerne les effets susmentionnés. Le ciment d'ionomère-verre, faisant usage de la poudre de verre exempte de Ca, offre une bien meilleure amélioration en ce qui concerne la résistance à l'eau, la sensibilité à l'eau au stade initial de la prise, l'aptitude à la manipulation en vue du mélangeage, les propriétés de prise, la radio-opacité et les propriétés physiques.

Conformément à encore un autre aspect de l'invention, on propose une poudre de verre fluoroaluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomère-verre, caractérisée par le fait que la poudre de verre, conformément au premier ou au second aspect de l'invention, est traitée en surface par un acide et/ou un fluorure, en une quantité allant de 0,01 à 5 parties en poids par rapport à 100 parties en poids de ladite poudre.

En plus des effets tels que les améliorations de la solubilité et la diminution de la sensibilité à l'eau au stade initial de la prise, les ciments d'ionomère-verre contenant les poudres de verre traitées en surface selon la présente invention sont efficaces pour améliorer encore l'aptitude à l'écoulement et, de ce fait, l'aptitude à la manipulation en vue du mélangeage de la pâte de ciment.

Les ciments dentaires d'ionomère-verre, dans lesquels les poudres de verre fluoroaluminosilicate de la présente invention sont utilisées, présentent une solubilité diminuée, mais ils sont améliorés en ce qui concerne la durabilité, comme cela a déjà été mentionné. En plus, les ciments d'ionomère-verre présentent une sensibilité à l'eau diminuée au stade initial de la prise, juste après le mélangeage.

Les propriétés de prise de ciments d'ionomère-verre sont extrêmement améliorées et l'aptitude à l'écoulement des pâtes de ciment est maintenue sur une période de temps accrue, de telle sorte que leur prise se déroule plus rapidement. Par conséquent, les manipulations cliniques pour le colmatage, l'obturation, etc. peuvent être effectuées de façon satisfaisante, avec suffisamment de temps. En outre, les ciments d'ionomère-verre combinent des propriétés physiques bien plus améliorées, telles qu'une résistance plus élevée au broyage et une résistance à la désintégration avec la radio-opacité. Egalement, l'aptitude à l'écoulement des pâtes de ciments est suffisante.

On souhaite que la poudre de verre utilisée dans la présente invention possède une densité absolue se situant dans la plage allant de 2,4 à 3,5. La densité absolue des poudres de verre peut être mesurée par des méthodes employées habituellement utilisant un pycnomètre. Lorsque la poudre présente une densité de 2,4, ou au-dessous, son poids devient trop léger pour qu'elle puisse être mélangée avec le liquide, de telle sorte que l'on rencontre des difficultés dans le mélangeage. Pour cette raison, la poudre devrait, de préférence, présenter une densité dépassant 2,4. Par ailleurs, lorsque la poudre présente une densité de plus de 3,5, la proportion de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $F_2$ , présentant une influence sur la réactivité, s'écarte du domaine préféré de la présente invention, conduisant ainsi à une réactivité inférieure. Par conséquent, on préfère que la densité de la poudre de verre aille de 2,5 à 3,5 inclus.

Dans la présente invention, il est nécessaire que les poudres de verre présentent une dimension moyenne de particule allant de 10 à 0,02  $\mu m$ . L'utilisation de poudres de verre présentant une dimension moyenne de particules dépassant 10  $\mu m$  n'est pas préférée, étant donné que de telles poudres conduisent à une mauvaise adaptation d'une couronne obtenue par coulée de précision, si elles sont utilisées comme ciment de colmatage. Dans ce cas, une

couronne, un inlay ou un bridge reposent excessivement loin de la cavité dentaire. Ceci rend l'équilibration occlusale difficile et présente une influence défavorable sur la durabilité du ciment dans la bouche. Egalement, lorsque des poudres présentant une dimension moyenne de particule de plus de 10  $\mu\text{m}$  sont utilisées pour l'obturation de reconstitution, un problème se pose en liaison avec une sensation de contact, étant donné qu'il est impossible d'obtenir le poli de surface souhaitable de la matière d'obturation par une méthode de polissage classique. En outre, la réaction de prise de telles poudres avec un liquide est si lente que leur sensibilité à l'eau dans le stade initial de la prise devient plus élevée. Pour ces raisons, les poudres de verre devraient avoir une dimension moyenne de particule de 10  $\mu\text{m}$ , ou au-dessous. Par ailleurs, avec des poudres de verre fines présentant une dimension moyenne de particule de 0,02  $\mu\text{m}$ , ou au-dessous, la manipulation de mélangeage tombe dans un extrême, de telle sorte qu'il est très difficile de réaliser un mélangeage effectif. Ceci signifie que le rapport poudre à liquide diminue par suite de difficultés mises en jeu dans l'incorporation et le mélangeage de la poudre avec le liquide. Pour ces raisons, la dimension moyenne de particule des poudres de verre utilisées est limitée à 0,02 à 10  $\mu\text{m}$  inclus. La mesure directe de la dimension moyenne de particule des poudres de verre peut être facilement réalisée au microscope électronique. Par l'expression "dimension de particule", on entend ici la valeur calculée comme la moyenne des diamètres entre le plus grand et le plus petit diamètre des particules.

Les poudres de verre aluminosilicate, qui sont généralement utilisées dans les ciments d'ionomère-verre, consistent en un verre dit au silicate. Par suite de la structure dans laquelle Al est mis à la place de Si, la présence d'ions métalliques est essentiellement requise pour l'équilibre électrique. Parmi ces ions métalliques, les ions de métaux alcalins sont particulièrement efficaces pour



diminuer la valeur des points de fusion des verres, et également faciliter la fabrication des verres. Cependant, il a été découvert que les ions de métaux alcalins procurent une influence défavorable sur la nature des ciments d'ionomère-verre. Par exemple, il a été remarqué qu'une masse durcie de ciments d'ionomère-verre, faisant usage de poudres de verre contenant ces ions métalliques, présente une solubilité élevée dans l'eau. En d'autres termes, de telles poudres de verre sont responsables de diminutions de la résistance à l'eau, lorsqu'elles sont utilisées dans la bouche. Par conséquent, un ciment d'ionomère-verre, qui contient des poudres de verre exemptes de tels ions de métaux alcalins, présente une solubilité extrêmement diminuée. Ceci implique que, lorsqu'un tel ciment est appliqué dans la cavité buccale sur une longue période de temps, des résultats favorables sont obtenus en liaison avec le maintien et la résistance à l'eau du ciment durci. La sensibilité du ciment à l'eau dans le stade initial de la prise a été également réduite par l'élimination des ions de métaux alcalins. Par conséquent, même lorsque la surface du ciment vient en contact avec l'eau durant la prise initiale, le phénomène de trouble en surface, conduisant à des diminutions de la transparence et de caractéristiques esthétiques, peut être supprimé de façon substantielle.

Par conséquent, dans la présente invention, la teneur en ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, est sensiblement nulle. En d'autres termes, des composés de métaux alcalins ne peuvent pas être utilisés intentionnellement comme matières de départ pour la fabrication de verres selon la présente invention. Les poudres de verre fluoroaluminosilicate, exemptes d'ions de métaux alcalins, conformément à la présente invention, ont également une influence favorable sur les caractéristiques de prise. Il est ainsi possible d'augmenter la longueur du temps durant laquelle une pâte de ciment conserve une aptitude suffisante à l'écoulement, autrement dit, le temps de

manipulation. Réciproquement, les ciments d'ionomère-verre incluant des poudres de verre contenant des ions de métaux alcalins présentent un temps de manipulation qui est court, étant donné que la viscosité d'une pâte de ciment obtenue à partir de ces ciments, juste après le mélangeage, augmente rapidement.

En règle générale, les ions des métaux alcalino-terreux qui sont contenus dans les poudres de verre réagissent plus rapidement que ne le font les ions aluminium au cours de la prise des ciments d'ionomère-verre. De ce fait, les ions de métaux alcalino-terreux jouent un rôle notable dans le stade initial de la réaction. Cependant, étant donné que les ions  $Ba^{2+}$  sont connus comme possédant une toxicité, il n'est pas préféré de les ajouter aux réactifs dans les poudres de verre de ciments dentaires d'ionomère-verre de la présente invention, qui font partie des biomatériaux. Lorsque les ions Be et Mg sont ajoutés au verre aluminosilicate de la présente invention, leur réaction de prise est si retardée qu'on ne peut pas s'attendre à des caractéristiques de prise brusque. En outre, diverses propriétés physiques diminuent également. Comme ions de métaux alcalino-terreux convenables, on mentionne les ions Ca et Sr, mais une préférence est donnée au ions Sr. Le verre aluminosilicate contenant des ions Sr, plutôt que des ions Ca, subit une réaction de prise plus brusque et il possède diverses propriétés physiques excellentes incluant la résistance au broyage. Dans la présente invention, les ions Sr constituent un composant essentiel. Les ions Ca peuvent être ajoutés, sans que cela ne soit obligatoire. Le verre aluminosilicate contenant des ions Sr présente un avantage supplémentaire, qui est celui de lui conférer la radio-opacité. La radio-opacité est importante dans le diagnostic ou le pronostic, parce qu'il est nécessaire de confirmer les emplacements pour l'obturation, le colmatage, etc., lorsque le ciment est utilisé dans de tels buts.

Le verre selon la présente invention doit être composé principalement des ions Si, Al, Sr, F et O et, de préférence, contenir des ions P. Dans la présente description, comme cela est habituel dans le cas où la composition des verres est généralement exprimée en termes de pourcentage en poids, des ions tels les ions Si, Al, Sr et F, excepté pour les ions F, sont convertis en leurs oxydes, et les ions F vont tels quels. Les pourcentages des ions respectifs de la composition sont alors définis sur la base d'un poids total de 100%. Par conséquent, les composants principaux selon la présente invention sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{F}_2$ .

Dans la composition de verre selon la présente invention, la proportion des quantités de  $\text{SiO}_2$  va de 20 à 50% en poids du poids total des poudres de verre.

Des compositions de verre, contenant  $\text{SiO}_2$  dans une proportion de plus de 50% en poids, présentent à la fois une résistance diminuée et une réactivité diminuée, et, de ce fait, ne peuvent pas être utilisés pour entrer dans la constitution de ciments d'ionomère-verre. En outre, la masse durcie possède une solubilité accrue et une résistance médiocre à l'eau. Des compositions de verre contenant  $\text{SiO}_2$  en une quantité de moins de 20% en poids rendent la fabrication du verre difficile, et donnent des ciments d'ionomère-verre qui présentent une solubilité plutôt diminuée et, de ce fait, une résistance diminuée. Les matières premières de  $\text{SiO}_2$  comprennent principalement du sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ), du kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et similaires.

Dans les compositions de verre selon la présente invention, la proportion de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  va de 20 à 40% en poids du poids total des poudres de verre. Des compositions de verre, contenant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en une quantité de moins de 20% en poids, donnent des ciments d'ionomère-verre qui durcissent avec une vitesse de réaction très basse et, qui, une fois durcis, ont des propriétés physiques diminuées. Des compositions de verre présentant une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de plus

de 40% en poids présentent un point de fusion trop élevé, et elle donnent des ciments dentaires qui présentent une transparence et des propriétés esthétiques qui sont médiocres. De ce fait, la plage des compositions de  $Al_2O_3$  est limitée à celle de 20 à 40% en poids du poids total des poudres de verre.

Les matières premières de  $Al_2O_3$  peuvent comprendre, par exemple, de l'alumine ( $Al_2O_3$ ), de l'hydroxyde d'aluminium [ $Al(OH)_3$ ], du kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), du fluorure d'aluminium ( $AlF_3$ ), du phosphate d'aluminium ( $AlPO_4$ ) et similaires.

La proportion de SrO utilisée dans la présente invention est limitée à une plage de 15 à 40% en poids sur la base du poids total des poudres de verre. Des compositions de verre contenant SrO en une quantité de moins de 15% en poids rendent la pâte de ciment moins réactive, et la fabrication de verre, difficile. Egalement, on trouve une diminution de la radio-opacité. Des compositions de verre contenant SrO en une quantité de plus de 40% en poids à nouveau rendent la fabrication de verre difficile, et donnent des ciments dentaires qui doivent être manipulés en un plus court espace de temps, qui présentent des propriétés physiques de moindre valeur, et qui ne peuvent pas être utilisés dans la pratique. Les matières premières de SrO, utilisées dans la présente invention, peuvent comprendre du carbonate de strontium ( $SrCO_3$ ), de l'hydroxyde de strontium [ $Sr(OH)_2$ ], de l'oxyde de strontium (SrO), du fluorure de strontium ( $SrF_2$ ), du phosphate de strontium [ $Sr_3(PO_4)_2$ ] et similaires.

Dans la présente invention, la proportion de  $F_2$  est limitée à la plage de 1 à 20% en poids, sur la base du poids total des poudres de verre. Des compositions de verre présentant une teneur en fluor de moins de 1% en poids présentent un point de fusion du verre trop élevé. Le fluor est requis pour la fusion du verre. En d'autres termes, le fluor est très efficace pour abaisser le point de fusion des

verres, et il agit comme fondant. En une quantité de moins de 1% en poids, le fluor n'a pas d'effet marqué sur une diminution du point de fusion des verres. En une quantité de moins de 1% en poids, la réactivité des poudres chute également. Par ailleurs, lorsque le fluor ( $F_2$ ) est incorporé dans des compositions de verre en une quantité de plus de 20% en poids, la réactivité des poudres de verre chute à nouveau, de telle sorte que les ciments durcis résultants présentent des propriétés physiques de moindre valeur. Les ciments présentent également une solubilité accrue. Pour ces raisons, la teneur en fluor est limitée à la plage de 1 à 20% en poids. Les matières premières de fluor peuvent comprendre du fluorure de strontium ( $SrF_2$ ), du fluorure d'aluminium ( $AlF_3$ ) et similaires.

Les phosphates peuvent être utilisés de façon à abaisser les points de fusion des verres, mais il n'est pas obligatoire de les ajouter aux compositions de verre. Cependant, on doit souligner que les phosphates peuvent servir à augmenter le temps de manipulation des pâtes de ciment. Pour cette raison, les phosphates peuvent, de préférence, être ajoutés aux compositions de verre en une certaine quantité, de façon à améliorer la manipulation de mélangeage de la pâte de ciment. Cependant, l'incorporation du phosphate en une quantité de plus de 15% en poids, calculée en tant que  $P_2O_5$ , n'est pas appropriée, étant donné que la réaction de prise se déroule trop lentement pour des ciments dentaires. De ce fait, la proportion du phosphate est limitée à la plage de 0 à 15% en poids, calculée en tant que  $P_2O_5$ . Les matières premières de  $P_2O_5$  peuvent comprendre par exemple, du phosphate d'aluminium ( $AlPO_4$ ), du phosphate de strontium [ $Sr_3(PO_4)_2$ ] et similaires.

Comme cela a été établi dans ce qui précède, les verres aluminosilicates de la présente invention contiennent  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $F_2$  et  $P_2O_5$  comme composants principaux, et ils sont sensiblement exempts, aussi bien des ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, que des

ions de métaux alcalino-terreux, tels que des ions Be, Mg et Ba. Cependant, il doit être entendu qu'une quelconque limitation n'est pas imposée sur les autres éléments. Comme cela a déjà été décrit en détail, les proportions de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{F}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  affectent divers aspects tels que le temps de manipulation, le temps de prise initiale, les propriétés physiques, telles que la solubilité, la transparence et la densité. Les matières premières de telles substances ne sont pas limitées à celles mentionnées ci-dessus, et peuvent être évaluées au préalable et formulées sur la base du calcul pour la formulation. Ce qui est essentiel dans la présente invention est que les composants critiques des verres puissent appartenir au domaine défini par la présente invention.

Les poudres de verre de la présente invention peuvent être obtenues par fusion des matières premières, refroidissement, puis pulvérisation de celles-ci de la façon classique. Par exemple, les matières premières peuvent être pesées et mélangées ensemble, fondues à une température supérieure, dépassant  $1000^\circ\text{C}$ , refroidies dans l'air, et pulvérisées à l'aide d'un broyeur à billes, etc. De façon davantage préférée, on peut faire passer les poudres résultantes à travers un tamis, de façon à enlever les plus grandes particules. De façon habituelle, on peut faire passer les poudres à travers un tamis présentant une ouverture de maille de  $177\ \mu\text{m}$  (#80), ou, de façon davantage préférée, à travers un tamis présentant une ouverture de maille de  $122\ \mu\text{m}$  (120 mesh).

A titre d'exemples d'acides utilisés pour le traitement de surface selon la présente invention, on peut mentionner l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide pyrophosphorique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide glutarique, l'acide malique, l'acide acétique, etc. Dans le même but, des phosphates mono-basiques ou dibasiques, qui sont des substances acides, peuvent également être utilisés. A titre d'exemples de

fluorures utilisés pour le traitement de surface selon la présente invention, les fluorures décrits dans la Demande de Brevet Japonais n° 60(1985)-206229 peuvent être utilisés.

5 Si les poudres de verre aluminosilicate exemptes d'ions de métaux alcalins et d'une partie des ions de métaux alcalino-terreux, tels que ceux décrits dans la présente invention, sont traitées en surface avec ces acides et/ou ces fluorures, non seulement les propriétés physiques sont améliorées, mais encore l'aptitude à l'écoulement et

10 l'aptitude à la manipulation de la pâte de ciment sont également améliorées. Ainsi, lorsque les verres aluminosilicates décrits dans la présente invention sont traités en surface par les acides et/ou les fluorures, les ciments dentaires d'ionomère-verre qui sont obtenus sont

15 bien plus améliorés en ce qui concerne leur efficacité, par rapport aux ciments dentaires connus. Si l'on prend en considération les propriétés physiques, les fluorures sont préférés aux acides. Il va de soi que les verres aluminosilicates peuvent être traités simultanément ou successivement par les acides et les fluorures. Le traitement de

20 surface peut être obtenu par mélangeage mécanique avec un broyeur, etc. En variante, les acides ou les fluorures peuvent être dissous dans de l'eau distillées ou dans certains solvants, qui sont ensuite mélangés avec les poudres de verre, en faisant suivre par leur élimination par

25 séchage.

Comme acides polymères utilisés en combinaison avec les poudres de verre de la présente invention, lorsque l'on prépare des ionomères-verre dentaires, usage peut être

30 fait des liquides connus pour des ciments d'ionomère-verre. Par exemple, l'acide polyacrylique, les copolymères de l'acide acrylique, l'acide polymaléique, etc. peuvent être utilisés. En outre, les liquides d'amélioration de prise connus peuvent être utilisés tout aussi bien. Par exemple,

35 préférence particulière est donnée aux liquides de prise contenant des acides carboxyliques polybasiques décrits dans

la Publication du Brevet Japonais n° 52(1977)-101893. Ces acides polymères ou ces acides carboxyliques polybasiques peuvent être partiellement ou totalement pulvérulents et mélangés avec les poudres de verre de la présente invention à des fins pratiques. Dans ce cas, il ne se pose pas de problème, si le mélange est effectué en présence d'une quantité d'eau appropriée.

#### EXEMPLES

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

#### Exemple 1

Dans un mortier, on mélange de façon suffisante 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  $[Sr_3(PO_4)_2]$ . Après le mélangeage, le mélange a été placé dans un creuset de porcelaine, lequel a ensuite été fixé dans un four électrique. Le four a été porté à la température de 1200°C, et il a été contrôlé continuellement pour être maintenu à cette température pendant 3 heures. Après refroidissement par l'air, le produit a été pulvérisé dans un broyeur à billes pendant 20 heures. On a fait passer les poudres à travers un tamis de 122  $\mu m$  d'ouverture de maille (120 mesh), pour obtenir des poudres de ciment dont on a trouvé qu'elles avaient une densité de 2,68 et une dimension moyenne de particule de 3,4  $\mu m$ . Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce, pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,8 g à 1,0 g pour la mesure des propriétés physiques. Le temps de



prise initiale, la résistance au broyage et le taux de désintégration ont été mesurés conformément à la norme JIS T-6602 pour ciments dentaires de phosphate de zinc. On a déterminé le temps de manipulation en déterminant le moment où la pointe d'une spatule ne pénètre plus dans la surface d'une pâte de ciment mélangée. Le taux de désintégration juste après la prise initiale a été mesuré entre 10 minutes et 60 minutes après le début du mélangeage, conformément à la norme JIS T-6602. Dix minutes après le commencement du mélangeage, le ciment durci a été plongé dans de l'eau distillée, et il en a été retiré au bout de 60 minutes. Pour mesurer l'aptitude à l'écoulement d'une pâte de ciment, une charge de 120 grammes a été appliquée à 0,5 ml de la pâte de ciment par la méthode de mesure de la consistance standard conformément à la norme JIS T-6602, et le diamètre (moyenne entre le plus grand et le plus petit diamètre) de la pâte de ciment ainsi étalée a été mesuré. Cependant, c'était 1,5 minute après le commencement du mélangeage que la charge a été appliquée à la pâte de ciment. La consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale, qui ont été mesurés, étaient respectivement de 30 mm, 2 minutes 55 secondes, 5 minutes 15 secondes,  $16186 \pm 785 \text{ N/cm}^2$  ( $1650 \pm 80 \text{ kg/cm}^2$ ), 0,09% et 0,52%. On a ainsi trouvé que le ciment constituait un excellent ciment dentaire de colmatage.

#### Exemple 2

Dans un mortier, on a mélangé de façon suffisante 34,0 g de kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 25,8 g de carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ), 15,6 g de phosphate d'aluminium ( $\text{AlPO}_4$ ), 13,3 g de fluorure d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ ) et 11,3 g de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Après le mélangeage, le mélange a été placé dans un creuset de platine, lequel a ensuite été chauffé dans un four électrique. Après

chauffage, le four a été maintenu à une température intérieure constante de 1250°C, pendant 3 heures. Après la fusion, la masse fondue a été refroidie dans l'air, puis pulvérisée dans un broyeur à billes, pendant 25 heures et on a fait passer les poudres obtenues à travers un tamis de 122 µm d'ouverture de maille (120 mesh), pour obtenir des poudres de ciment dont on a trouvé qu'elles avaient une densité de 2,77 et une dimension moyenne de particule de 2,8 µm. Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce, pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,8 g à 1,0 g. La consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale, qui ont été mesurés selon les modes opératoires de l'Exemple 1, étaient respectivement de 31 mm, 3 minutes 05 secondes, 5 minutes 15 secondes, 17462±883 N/cm<sup>2</sup> (1780±90 kg/cm<sup>2</sup>), 0,07% et 0,42%. On a ainsi trouvé que le ciment constituait un excellent ciment dentaire de colmatage.

### Exemple 3

Dans un mortier, on a mélangé de façon suffisante 52,3 g de kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), 31,9 de fluorure de strontium ( $SrF_2$ ), 8,3 g de phosphate d'aluminium ( $AlPO_4$ ) et 7,5 g de sable de silice ( $SiO_2$ ). Après le mélangeage, le mélange a été placé dans un creuset de platine, lequel a ensuite été chauffé dans un four électrique. Après le chauffage, le four a été maintenu à une température intérieure constante de 1280°C pendant 3 heures. Après la fusion, la masse fondue a été refroidie dans l'air, puis pulvérisée dans un broyeur à billes pendant 20 heures, et on a fait passer les poudres obtenues à travers un tamis de

122  $\mu\text{m}$  d'ouverture de maille (120 mesh), pour obtenir des poudres de ciment dont on a trouvé qu'elles avaient une densité de 2,87 et une dimension moyenne de particule de 2,9  $\mu\text{m}$ . Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce, pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,8 g à 1,0 g. La consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale, qui ont été mesurés selon les modes opératoires de l'Exemple 1, étaient respectivement de 30 mm, 3 minutes 00 seconde, 5 minutes 15 secondes, 17167 $\pm$ 785 N/cm<sup>2</sup> (1750 $\pm$ 80 kg/cm<sup>2</sup>), 0,08% et 0,45%. On a ainsi trouvé que le ciment constituait un excellent ciment dentaire de colmatage.

#### Exemple 4

Dans un mortier, on a mélangé de façon suffisante 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 ( $\text{SiO}_2$ ), 20,2 g de carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ), 8,8 g de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) 6,8 g de fluorure d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ ) et 10,7 g d'hydrogénophosphate de calcium ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Après le mélangeage, le mélange a été placé dans un creuset de porcelaine, lequel a ensuite été fixé dans un four électrique. Le four a été porté à la température de 1150°C, et il a été contrôlé continuellement pour être maintenu à cette température pendant 5 heures. Après refroidissement dans l'air, la masse fondue a été pulvérisée dans un broyeur à billes pendant 20 heures, et on a fait passer les poudres obtenues à travers un tamis de 122  $\mu\text{m}$  d'ouverture de maille (120 mesh), pour obtenir des poudres de ciment dont on a trouvé qu'elles avaient une densité de 2,61 et une dimension moyenne de particule de

3,2  $\mu\text{m}$ . Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,8 g à 1,0 g. La consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale, qui ont été mesurés par les modes opératoires de l'Exemple 1, étaient respectivement de 29 mm, 2 minutes 35 secondes, 5 minutes 30 secondes,  $15500 \pm 589 \text{ N/cm}^2$  ( $1580 \pm 60 \text{ kg/cm}^2$ ), 0,12% et 0,65%. On a ainsi trouvé que le ciment constituait un excellent ciment dentaire de colmatage.

#### Exemples 5 à 8

Cent (100) g des poudres de verre préparées dans chacun des Exemples 1 à 4 ont été mélangés avec 100 g d'une solution aqueuse à 1% d'hexafluorotitanate de potassium, pour réaliser une bouillie, laquelle a ensuite été traitée en surface par un séchage dans un séchoir porté à une température de 120°C, pour faire évaporer l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,9 à 1,0 g pour mesurer la consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale par les modes opératoires de l'Exemple 1. Les résultats sont énoncés dans le Tableau 1, et indiquent que les ciments, non seulement sont excellents comme ciments de colmatage, mais également qu'ils sont supérieurs en ce qui concerne l'aptitude à la manipulation par rapport à ceux des Exemples 1 à 4, qui n'avaient pas été soumis à un quelconque traitement de surface.

Tableau 1

Exemple No.	Consistance (mm)	Temps de manipulation (min.sec.)	Temps de prise initiale (min.sec.)	Résistance au broyage N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Taux de désintégration (%)	Taux de désin- tégration juste après la prise initiale (%)
5	34	3 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	19228 ± 883 1960 ± 90	0,07	0,41
6	35	3 min. 35 sec.	5 min. 30 sec.	19916 ± 981 2020 ± 100	0,06	0,32
7	34	3 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	19718 ± 981 2010 ± 100	0,06	0,35
8	32	3 min. 05 sec.	5 min. 45 sec.	17854 ± 785 1820 ± 80	0,10	0,50
9	35	3 min. 35 sec.	5 min. 45 sec.	18835 ± 981 1920 ± 100	0,09	0,40
10	33	3 min. 10 sec.	6 min. 00 sec.	17168 ± 687 1750 ± 70	0,13	0,55

## Exemples 9 à 10

Cent' (100) g des poudres de verre préparées dans chacun des Exemples 3 et 4 ont été mélangés avec 100 g d'une solution aqueuse à 1% de dihydrogénophosphate d'aluminium [Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. Chacune des bouillies ainsi obtenues a ensuite été traitée en surface par séchage dans un séchoir porté à une température de 120°C pour faire évaporer complètement l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,9 à 1,0 g pour mesurer la consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale, par les modes opératoires de l'Exemple 1. Les résultats sont également énoncés dans le Tableau 1. On a trouvé que les ciments constituaient d'excellents ciments dentaires de colmatage.

## 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, disponible dans le commerce, pour ciment d'ionomère-verre, ("Liquide Fuji Ionomer Type II liquid" (pour l'obturation), commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 220641), dans une proportion de 2,7 à 1,0 g pour mesurer les propriétés physiques comme à l'Exemple 1. Les résultats sont énoncés dans le Tableau 2. On note que la consistance a été déterminée sous une charge de 2,5 kg.

En conséquence, les ciments obtenus dans ces exemples ont été trouvés comme étant excellents pour constituer des ciments d'ionomère-verre pour l'obturation.

Tableau 2

Exemple No.	Consistance (mm)	Temps de manipulation (min.sec.)	Temps de prise initiale (min.sec.)	Résistance au broyage N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Taux de désintégration (%)	Taux de désin- tégration juste après la prise initiale (%)
11	31	3 min. 15 sec.	4 min. 00 sec.	$22171 \pm 1079$ 2260±110	0, 05	0, 31
12	33	3 min. 25 sec.	4 min. 00 sec.	$23250 \pm 1177$ 2370±120	0, 04	0. 22
13	32	3 min. 15 sec.	4 min. 00 sec.	$22759 \pm 1177$ 2320±120	0, 04	0. 25
14	30	2 min. 50 sec.	4 min. 15 sec.	$20601 \pm 1079$ 2100±110	0, 08	0. 36

## Exemple Comparatif 1

Dans un mortier, on a mélangé de façon suffisante 40 g de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 26 g d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 12 g de fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ), 15 g de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et 7 g de phosphate de calcium [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]. Après le mélangeage, le mélange a été placé dans un creuset de porcelaine et on l'a fait fondre à  $1150^\circ\text{C}$ , pendant 3 heures, dans un four électrique. Après la fusion, la masse fondue a été refroidie dans l'air, puis pulvérisée dans un broyeur à billes pendant 20 heures, et on fait passer les poudres obtenues à travers un tamis de  $122\ \mu\text{m}$  d'ouverture de maille (120 mesh), pour obtenir des poudres de ciment. Les poudres de ciment ont alors été mélangées avec un liquide de prise, disponible dans le commerce, pour ciments d'ionomère-verre ("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans une proportion de 1,4 g à 1,0-g pour la mesure des propriétés physiques. La consistance, le temps de manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de désintégration et le taux de désintégration juste après la prise initiale, mesurés par les modes opératoires de l'Exemple 1, étaient respectivement de 27 mm, 1 minute 30 secondes, 5 minutes 30 secondes,  $13244 \pm 687\ \text{N/cm}^2$  ( $1350 \pm 70\ \text{kg/cm}^2$ ), 0,65% et 1,52%. Les produits des Exemples 1 à 8 ont été trouvés comme étant supérieurs, en ce qui concerne la totalité des propriétés physiques, à ceux de l'Exemple Comparatif 1 et comme étant excellents pour constituer des ciments dentaires de colmatage.

## Exemple Comparatif 2

Cent (100) g des poudres de verre de l'Exemple Comparatif 1 ont été mélangés avec 100 g d'une solution aqueuse à 1% d'hexafluorotitanate de potassium, pour réaliser une bouillie, laquelle a ensuite été traitée en surface par séchage dans un séchoir porté à une température de  $120^\circ\text{C}$  pour faire évaporer l'humidité. Les poudres ainsi obtenues ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise,



disponible dans le commerce, pour ciments d'ionomère-verre  
("Fuji Ionomer Type I Liquid", commercialisé par "G-C Dental  
Industrial Corp." et fourni sous le n° de lot 120641), dans  
une proportion de 1,5 à 1,0 g. La consistance, le temps de  
5 manipulation, le temps de prise initiale, la résistance au  
broyage, le taux de désintégration et le taux de désinté-  
gration juste après la prise initiale, déterminés par les  
modes opératoires de l'Exemple 1 étaient respectivement de  
28 mm, 1 minute 45 secondes, 6 minutes 00 seconde,  
10  $14421 \pm 785 \text{ N/cm}^2$  ( $1470 \pm 80 \text{ kg/cm}^2$ ), 0,40% et 1,22%. Les  
ciments dentaires de colmatage selon les Exemples 1 à 10 ont  
été trouvés comme présentant des propriétés physiques  
améliorées, par rapport à ceux de l'Exemple Comparatif 2.

#### 15 Exemple Comparatif 3

On s'est procuré des poudres de ciment et un  
liquide de prise analogues à ceux utilisés dans l'Exemple  
Comparatif 2 et on les a mélangés ensemble dans une  
proportion de 2,2 g de poudres pour 1,0 g de liquide, pour  
20 obtenir la consistance appropriée pour l'obturation. Les  
propriétés physiques ont été déterminées comme dans les  
Exemple 11 à 14.

La consistance, le temps de manipulation, le temps  
de prise initiale, la résistance au broyage, le taux de  
25 désintégration et le taux de désintégration juste après la  
prise initiale étaient respectivement de 30 mm,  
2 minutes 20 secondes, 4 minutes 15 secondes,  
 $16481 \pm 981 \text{ N/cm}^2$  ( $1680 \pm 100 \text{ Kg/cm}^2$ ), 0,32% et 0,75%. On  
estime que les produits des Exemples 11 à 14 sont  
30 d'excellents ciments pour l'obturation dentaire, qui sont  
supérieurs en ce qui concerne la totalité des propriétés  
physiques à ceux de l'Exemple Comparatif 3.

## Exemple Expérimental 1

La pâte de ciment mélangée des Exemples 1 à 10 et de l'Exemple Comparatif 1 ont été durcies à une épaisseur de 1 mm, alors que des dents étaient coupées à une épaisseur de 1 mm. Des radiographies ont été prises des échantillons avec un dispositif radiographique pour applications dentaires pour les comparer en ce qui concerne la radio-opacité. Comme résultat, il a été trouvé que les produits des Exemples 1 à 10 présentaient une radio-opacité plus forte que ne le présentait l'émail des dents, alors que le produit de l'Exemple Comparatif 1 ne présentait pas du tout de radio-opacité.

## REVENDEICATIONS

1 - Poudre de verre fluoroaluminosilicate pour  
ciments dentaires d'ionomère-verre, caractérisée par le fait  
qu'elle présente une densité allant de 2,4 à 3,5 et une  
5 dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et  
que, dans ses composants, elle contient de 20 à 50% en poids  
de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40% en poids  
de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20% en poids de  $\text{F}_2$  et de 0 à 15% en poids de  
 $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et qu'elle est  
10 sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les  
ions Li, Na, K, Rb et Cs, et des ions de métaux alcalino-  
terreux que sont les ions Be, Mg et Ba.

2 - Poudre de verre fluoroaluminosilicate pour  
ciments dentaires d'ionomère-verre, caractérisée par le fait  
15 qu'elle présente une densité allant de 2,4 à 3,5 et une  
dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et  
que, dans ses composants, elle contient de 20 à 50% en poids  
de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40% en poids  
de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20% en poids de  $\text{F}_2$  et de 0 à 15% en poids de  
20  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et qu'elle est  
sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les  
ions Li, Na, K, Rb et Cs et des ions de métaux alcalino-  
terreux que sont les ions Be, Mg, Ca et Ba.

3 - Poudre de verre fluoroaluminosilicate pour  
25 ciments dentaires d'ionomère-verre, caractérisée par le fait  
qu'elle présente une densité allant de 2,4 à 3,5 et une  
dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et  
que, dans ses composants, elle contient de 20 à 50% en poids  
de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40% en poids  
30 de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20% en poids de  $\text{F}_2$  et de 0 à 15% en poids de  
 $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et qu'elle est  
sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les  
ions Li, Na, K, Rb et Cs et des ions de métaux alcalino-  
terreux que sont les ions Be, Mg et Ba, 100 parties en poids  
35 de ladite poudre de verre ayant été traitées en surface par  
0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou d'un fluorure.

4' - Poudre de verre fluoroaluminosilicate pour  
ciments dentaires d'ionomère-verre, caractérisée par le fait  
qu'elle présente une densité allant de 2,4 à 3,5 et une  
dimension moyenne de particule allant de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et  
5 que, dans ses composants, elle contient de 20 à 50% en poids  
de  $\text{SiO}_2$ , de 20 à 40% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 15 à 40% en poids  
de  $\text{SrO}$ , de 1 à 20% en poids de  $\text{F}_2$  et de 0 à 15% en poids de  
 $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et qu'elle est  
10 sensiblement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les  
ions Li, Na, K, Rb et Cs, et des ions de métaux alcalino-  
terreux que sont les ions Be, Mg, Ca et Ba, 100 parties en  
poids de ladite poudre de verre ayant été traitées en  
surface par 0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou d'un  
15 fluorure.

15

20

25

30

35