

**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

⑰ Numéro de la demande: 4524/89

⑳ Date de dépôt: 15.12.1989

⑳ Priorité(s): 16.12.1988 JP 63-316303

㉔ Brevet délivré le: 14.08.1992

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 14.08.1992⑦③ Titulaire(s):  
G-C Dental Industrial Corp., Itabashi-ku/Tokyo (JP)⑦② Inventeur(s):  
Akahane, Shoji, Higashikurume-shi/Tokyo (JP)  
Tosaki, Satoshi, Omiya-shi/Saitama-ken (JP)  
Kusayanagi, Yukiharu, Itabashi-ku/Tokyo (JP)  
Kusakai, Shigenobu, Koto-ku/Tokyo (JP)  
Hirota, Kazuo, Shinagawa-ku/Tokyo (JP)  
Tomioka, Kentaro, Chofu-shi/Tokyo (JP)⑦④ Mandataire:  
Pierre Ardin & Cie, Genève 1⑤④ **Compositions pour ciment dentaire à base d'ionomère du verre.**⑤⑦ Composition pour ciment dentaire à base d'ionomère  
du verre, comprenant:

- a) 5 à 100 parties en poids d'un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5.000 à 40.000,
- b) 5 à 100 parties en poids d'une poudre de verre au fluoroaluminosilicate ayant une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et capable de réagir avec ledit polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5.000 à 40.000,
- c) 5 à 100 parties en poids d'un composé organique insaturé polymérisable ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , où  $\text{R}_1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ,
- d) 0,01 à 5 parties en poids d'un catalyseur de polymérisation,
- e) 2 à 50 parties en poids d'eau,
- f) 0,01 à 20 parties en poids d'un agent tensioactif et
- g) 0,01 à 5 parties en poids d'un agent de réduction et, facultativement,

h) 0 à 50 parties en poids d'une charge inorganique ayant une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu$ m et ne subissant aucune réaction avec ledit polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5.000 à 40.000.



## Description

L'invention se rapporte à un ciment dentaire, notamment à un ciment dentaire à base d'ionomère du verre. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à une composition pour ciment dentaire à base d'ionomère du verre, conçue pour durcir spontanément par polymérisation.

Il existe actuellement des ciments dentaires de types variés qui trouvent de vastes applications. Des exemples types comprennent un ciment au phosphate de zinc, utilisant la réaction de l'oxyde de zinc avec l'acide phosphorique, un ciment au polycarboxylate, utilisant la réaction de l'oxyde de zinc avec un acide polycarboxylique, un ciment à base d'oxyde de zinc et d'engénol, utilisant la réaction de l'oxyde de zinc avec l'engénol, un ciment à base d'ionomère du verre, utilisant la réaction de poudres de verre au fluoroaluminosilicate avec l'acide polycarboxylique et un ciment à base de résines, utilisant la polymérisation d'un monomère de base acrylique.

Jusqu'à présent, on ne dispose d'aucun ciment dentaire idéal, du fait que les ciments dentaires ont tous leurs propres qualités et leurs propres défauts. En ce qui concerne les défauts, le ciment au phosphate de zinc présente un manque d'adhérence avec les substances dentaires et a tendance à former de l'acide phosphorique entraînant un effet d'irritation au stade initial de la prise. Le ciment au polycarboxylate provoque la formation d'une masse durcie, de résistance finale relativement faible. Le ciment à l'engénol est non seulement d'une faible résistance et d'une durabilité intra-buccale médiocre, ce qui fait que son emploi est limité à des applications de ciment et à des obturations provisoires, mais produit en outre de l'engénol ayant, lui aussi, un effet d'irritation. Quant aux ciments à base de résines, ils sont controversés en matière de biocompatibilité.

En raison de ses qualités, par exemple biocompatibilité, adhérence aux substances dentaires, durabilité intra-buccale satisfaisante et, par ailleurs, masse durcie ayant un bel aspect translucide, le ciment à base d'ionomère du verre présente actuellement des applications étendues telles que plombages, couronnes, etc., obturation de cavités à la suite de caries, revêtements et scellages préventif de trous et de fissures. Toutefois, l'inconvénient le plus important présenté par le ciment à base d'ionomère du verre réside dans le fait que lorsqu'il est en contact avec l'humidité, telle que la salive, au début de la prise, sa réaction de prise est entravée, ce qui affecte les propriétés physiques de la masse durcie.

Le ciment à base d'ionomère du verre est obtenu par réaction de neutralisation de l'acide carboxylique (à savoir d'un acide) avec du verre au fluoroaluminosilicate (c'est-à-dire une base) en présence d'eau. Cette réaction étant si facilement affectée par l'eau, il arrive que par contact avec de l'eau, en début de prise, la masse durcie se trouve fragilisée en surface avec diminution consécutive de la résistance. En même temps, la masse durcie devient trouble en surface, ce qui nuit à l'esthétique. Diffé-

rentes tentatives ont été entreprises jusqu'à ce jour pour améliorer les ciments à base d'ionomère du verre. Par exemple, les brevets japonais Nos 54-21 858 et 57-2210 prescrivent des moyens permettant d'effectuer rapidement la prise, par addition, respectivement, d'un agent chélatant et d'un complexe fluoré. Toutefois, aucune solution n'a été apportée jusqu'à présent à ce problème.

A la suite d'études approfondies entreprises pour résoudre le problème précité, on a trouvé une solution consistant à utiliser une composition pour ciment dentaire à base d'ionomère du verre, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- 5 a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000,
- 10 b) une poudre de verre au fluoroaluminosilicate ayant une granulométrie de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et capable de réagir avec a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire de 5000 à 40 000,
- 15 c) un composé organique insaturé polymérisable, ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , où  $\text{R}_1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ,
- 20 d) un catalyseur de polymérisation,
- 25 e) de l'eau
- 30 f) un agent tensioactif et
- g) un agent de réduction.

Grâce à la composition pour ciment à base d'ionomère du verre précitée, la prise peut s'effectuer initialement par réaction de neutralisation de la poudre de verre au fluoroaluminosilicate avec le polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$ , concurremment avec la réaction de polymérisation du composé polymérisable présent, de sorte que la réaction de prise initiale peut s'effectuer suffisamment rapidement de manière à obtenir un ciment à base d'ionomère du verre moins sensible à l'eau au stade initial de la prise.

Dans la présente invention, il est préférable que «c) un composé organique insaturé polymérisable contenant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , dans lequel  $\text{R}_1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ » ne subisse aucune réaction avec [b] une poudre de verre au fluoroaluminosilicate ayant une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et capable de réagir avec «a) un polymère d'un acide carboxylique  $\alpha$ - $\beta$  insaturé ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000». En d'autres termes, il est préférable que ce composé ne contienne pas de groupe acide réagissant avec la poudre de verre, par exemple un acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ), un groupe acide contenant du phosphore ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})\text{OR}$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})\text{OR}$  ou analogue), un groupe acide contenant du soufre ( $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$  ou analogue) et un groupe acide contenant du bore ( $-\text{B}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OB}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{B}(\text{OH})\text{OR}$ ,  $-\text{OB}(\text{OH})\text{OR}$  ou analogue) ou des sels de ces acides.

De préférence également, le composé ne doit pas non plus contenir d'autre groupe acide entraînant une réaction acide-base avec la poudre de verre.

Conformément à un aspect préféré de l'invention, il est prévu une composition pour ciment dentaire à base d'ionomère du verre comprenant:

- a) 5 à 100 parties en poids d'un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000,
- b) 5 à 100 parties en poids d'une poudre de verre au fluoroaluminosilicate ayant une granulométrie de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et capable de réagir avec «a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000»,
- c) 5 à 100 parties en poids d'un composé organique insaturé polymérisable ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , où  $\text{R}_1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ,
- d) 0,01 à 5 parties en poids d'un catalyseur de polymérisation,
- e) 2 à 50 parties en poids d'eau,
- f) 0,01 à 10 parties en poids d'un agent tensioactif et
- g) 0,01 à 5 parties en poids d'un agent de réduction.

Grâce à la composition pour ciment à base d'ionomère du verre selon cet aspect de l'invention, la prise peut, ici encore, s'effectuer initialement par réaction de neutralisation de la poudre de verre au fluoroaluminosilicate avec le polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$ , concurremment avec la réaction de polymérisation du composant polymérisable présent, de sorte que la réaction de prise initiale peut s'effectuer suffisamment rapidement de manière à obtenir un ciment à base d'ionomère du verre moins sensible à l'eau au stade initial de la prise.

Conformément à un autre aspect de l'invention, [b) une poudre de verre au fluoroaluminosilicate ayant une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et capable de réagir avec «a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000»] est appliquée sur sa surface avec un composé organique présentant une double liaison polymérisable éthyléniquement insaturée en une quantité de 0,01 à 20 parties en poids, pour 100 parties en poids de ladite poudre de verre. Les propriétés physiques sont encore améliorées par ladite double liaison polymérisable éthyléniquement insaturée restant dans ladite poudre de verre au fluoroaluminosilicate.

Conformément à un autre aspect de l'invention, le ciment contenant les composants précités est empâté de manière à améliorer l'aptitude à la manipulation lors du mélange d'un ciment dentaire à base d'ionomère du verre.

Par «a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000», on entend des polymères d'acides mono- ou di-carboxyliques insaturés  $\alpha$ - $\beta$ , par exemple des homopolymères ou des copolymères d'acides acrylique, méthacrylique, 2-chloroacrylique, 3-chloroacrylique, aconitique, mésaconique, maléique, itaconique, fumarique, glutaconique et citraconique. De tels copolymères peuvent être des copolymères

des acides carboxyliques insaturés  $\alpha$ - $\beta$  ou d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  avec un autre composant copolymérisable. Dans ce cas, la proportion d'acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  sera, de préférence, de 50% ou plus. Par «composant copolymérisable», on entend par exemple des esters acrylamide, acrylonitrile, méthacrylate, acrylate, des sels d'acides acryliques, le chlorure de vinyle, les chlorures d'allyle et l'acétate de vinyle. Parmi les polymères d'acides carboxyliques insaturés  $\alpha$ - $\beta$ , la préférence sera donnée plus particulièrement à un homopolymère ou à un copolymère d'acide acrylique ou maléique. L'utilisation d'un polymère ayant un poids moléculaire de 5000 ou moins pose des problèmes de durabilité, du fait que la résistance d'une composition durcie est faible. On observe également une diminution de la force d'adhérence à une substance dentaire. Par ailleurs, en raison de sa haute consistance au moment du mélange, il est très difficile de mélanger une composition de ciment à base d'ionomère du verre avec laquelle on utilise un polymère ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 40 000. En conséquence, le poids moléculaire moyen de l'acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  utilisé dans la présente invention est limité à un intervalle compris entre 5000 et 40 000. De préférence, un tel polymère de l'acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  est utilisé en une quantité de 5 à 100 parties en poids dans les compositions selon l'invention. A moins de 5 parties en poids, il peut se produire une chute de la force d'adhérence à une substance dentaire, force qui est l'une des particularités du ciment à base d'ionomère du verre. Par ailleurs, à plus de 100 parties en poids, il peut se produire un accroissement de la solubilité de la masse durcie, ce qui entraîne une durabilité médiocre. Ainsi s'explique le fait que le polymère de l'acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  soit utilisé de préférence à raison de 5 à 100 parties en poids de la composition totale, conformément à l'invention.

Aucune limite particulière n'est imposée à la poudre de verre au fluoroaluminosilicate utilisée dans la présente invention, à condition qu'elle présente une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et soit capable de réagir avec «a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000». Conformément à l'invention, la poudre de verre présente une granulométrie moyenne comprise entre 0,02 et 10  $\mu$ m. A une granulométrie moyenne supérieure à 10  $\mu$ m, aucune surface lisse de la masse durcie n'est obtenue par polissage, ce qui donne une sensation désagréable du contact dans la cavité buccale. En outre, une réaction de prise avec un liquide est retardée de façon désavantageuse. Par ailleurs, lorsqu'on utilise une poudre d'une finesse correspondant à une granulométrie moyenne inférieure à 0,02  $\mu$ m, elle n'est guère utilisable en raison de la quantité absolue qui altère les propriétés physiques. Il est entendu que la granulométrie est déterminée par les moyens habituels et est exprimée en terme de moyenne des diamètres maximums et minimums des particules. Conformément à l'invention, la poudre de verre présente une masse spécifique vraie comprise entre

2,4 et 4,0. La masse spécifique vraie des poudres de verre peut être déterminée au moyen d'un flacon à densité, etc., de la façon habituelle. Si la masse spécifique vraie s'écarte de l'intervalle précité, la réactivité du verre utilisé conformément à l'invention diminue et exerce une influence défavorable sur les propriétés physiques.

La poudre de verre utilisée conformément à l'invention sera maintenant décrite plus en détail. On utilise de préférence un verre aluminosilicaté contenant, comme principaux composants  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $F^-$ ,  $O^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  et/ou  $Sr^{2+}$ . En ce qui concerne les proportions de ces composants, il est particulièrement préférable de prévoir, sur un poids total de verre, une quantité de  $Al^{3+}$  de 10 à 21% en poids, de  $Si^{4+}$  de 9 à 24% en poids, de  $F^-$  de 1 à 20% en poids et de  $Sr^{2+}$  plus  $Ca^{2+}$  de 10 à 34% en poids. La proportion de ces constituants principaux exerce une grande influence sur l'aptitude à la manipulation et les propriétés physiques, telles que vitesse de prise, résistance finale et solubilité. Lorsque la proportion de  $Al^{3+}$  est de 10% ou moins en poids, la réaction de prise est lente et la résistance de la masse durcie est faible et, par ailleurs, si la proportion de  $Al^{3+}$  est de 21% ou plus en poids, des difficultés se présentent dans la préparation du verre. Même si le verre est préparé d'une façon ou d'une autre, il présente alors une transparence réduite et son aspect n'est pas satisfaisant. Lorsque la proportion de  $Si^{4+}$  est de 9% ou moins en poids, il est également difficile de préparer le verre. Une proportion de  $Si^{4+}$  supérieure à 24% en poids n'offre rien de pratique, du fait que la vitesse de prise est retardée. Un autre problème se présente en ce qui concerne la durabilité, en raison de la résistance réduite. Une proportion de  $F^-$  inférieure à 1% en poids entraîne des problèmes pratiques, du fait qu'il est difficile d'utiliser et de manipuler le ciment lorsqu'on ne dispose pas d'un temps suffisant pour le mélange. Une proportion de  $F^-$  supérieure à 20% en poids accroît le temps de prise finale et la solubilité dans l'eau, tout en conférant au ciment une durabilité médiocre. Une proportion de  $Sr^{2+}$  plus  $Ca^{2+}$  égale à 10% ou moins en poids ne permet pas d'obtenir une prise franche, ce qui entraîne un accroissement du temps de prise. De plus, la préparation du verre présente des difficultés. Une proportion de  $Sr^{2+}$  plus  $Ca^{2+}$  supérieure à 34% en poids est en fait difficile à appliquer, du fait que la prise est trop rapide pour qu'on dispose d'un temps suffisant pour la manipulation. Il se produit également un accroissement de solubilité dans l'eau, ce qui pose des problèmes de durabilité.

Pour les raisons qui viennent d'être exposées, les proportions des principaux composants sont limitées de préférence aux gammes précédemment définies. Le verre au fluoroaluminosilicate utilisé dans l'invention peut être préparé selon les procédés connus de fabrication du verre. Par exemple, la matière première du verre peut être choisie et pesée à partir des matériaux suivants: silice, alumine, hydroxyde d'aluminium, mullite, silicate de calcium, silicate de strontium, silicate de sodium, carbonate d'aluminium, carbonate de calcium, carbonate de strontium, carbonate de sodium, fluorure de sodium,

fluorure d'aluminium, fluorure de strontium, phosphate d'aluminium, phosphate de calcium, phosphate de strontium, phosphate de sodium, etc. La matière première est ensuite amenée à fusion élevée, égale ou supérieure à 1000°C, refroidie et broyée. De préférence, la poudre de verre au fluoroaluminosilicate entre, à raison de 5 à 100 parties en poids, dans la composition de l'invention. A 5 parties en poids ou moins, les propriétés physiques de la masse durcie se dégradent, tandis qu'à 100 parties en poids ou plus, on observe une chute de réactivité.

Les poudres de verre peuvent être utilisées en combinaison avec une charge inorganique connue, largement répandue, désignée sous le nom de résines composites dentaires. Par «charge inorganique», on entend [h] une charge inorganique ayant une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu m$  et ne subissant aucune réaction avec «a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000». La charge inorganique peut être choisie, par exemple, parmi les produits suivants: quartz, silice colloïdale, feldspath, alumine, verre au strontium, verre au baryum, verre au borosilicate, kaolin, talc, carbonate de calcium, phosphate de calcium, titane et sulfate de baryum. On peut aussi utiliser une charge composite obtenue par broyage d'un polymère contenant une charge inorganique. Ces charges peuvent bien entendu être mélangées mutuellement pour l'emploi.

Il est bien entendu que l'invention n'exclut nullement l'emploi d'une charge organique, telle que polyméthyl acrylate et méthacrylate, polyéthyl acrylate et méthacrylate et copolymères d'éthylène avec l'acétate de vinyle, charge pouvant être facultativement mélangée avec la charge inorganique en vue de l'emploi.

Par «c) composé organique insaturé polymérisable, ayant au moins un groupe  $CH_2 = C(R_1) - COO$ , où  $R_1 = H$  ou  $CH_3$ », on entend un composé organique insaturé polymérisable présentant un groupe acryloyle ou méthacryloyle qui, de préférence, ne subit aucune réaction avec les poudres de verre au fluoroaluminosilicate selon l'invention. La préférence sera donnée notamment à un ester de l'acide acrylique ou méthacrylique. On mentionne, à titre d'exemple, les composés suivants: méthyl méthacrylate, méthyl acrylate, éthyl méthacrylate, éthyl acrylate, propyl méthacrylate, propyl acrylate, isopropyl méthacrylate, isopropyl acrylate, hydroxyméthyl méthacrylate, hydroxyméthyl acrylate, hydroxyéthyl méthacrylate, hydroxyéthyl acrylate, hydroxypropyl méthacrylate, hydroxypropyl acrylate, tétrahydrofurfuryl méthacrylate, tétrahydrofurfuryl acrylate, glycidyl méthacrylate, glycidyl acrylate, triéthylène glycol diméthacrylate, triéthylène glycol diacrylate, tétraéthylène glycol diméthacrylate, tétraéthylène glycol diacrylate, triméthyloléthane triméthacrylate, triméthylolpropane triméthacrylate, pentaérythritol triméthacrylate, triméthyloléthane triacrylate, triméthylolpropane triacrylate, pentaérythritol triacrylate, pentaérythritol tétra-méthacrylate, pentaérythritol tétra-acrylate, éthylène diméthacrylate, éthylène diacrylate, éthylène glycol diméthacrylate, éthylène glycol diacrylate, butylène glycol diméthacrylate,

butylène glycol diacrylate, néopentyl glycol diméthacrylate, néopentyl glycol diacrylate, 1,3-butanediol diméthacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1,4-butanediol diméthacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diméthacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, di-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, 2,2'-bis(4-méthacryloxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-acryloxyphényl)propane, 2,2'-bis[4(2-hydroxy-3-méthacryloxyphényl)]propane, 2,2'-bis[4(2-hydroxy-3-acryloxyphényl)]propane, 2,2'-bis(4-méthacryloxyéthoxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-méthacryloxypropoxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-acryloxypropoxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-méthacryloxydiéthoxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-acryloxydiéthoxyphényl)propane, 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-méthacrylate]propane, 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-acrylate]propane, etc.

Comme indiqué précédemment à titre d'exemple, un certain nombre de méthacrylates ou d'acrylates peuvent être utilisés. Il va sans dire qu'ils peuvent être utilisés seuls ou en combinaison, à raison de deux ou plus. Il est bien entendu que l'invention n'est pas nécessairement limitée à de tels méthacrylates et acrylates et que des composés analogues peuvent être aussi utilisés. D'autre part, des composés organiques insaturés polymérisables contenant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{COO}$ , où R1 est un H ou un  $\text{CH}_3$  peuvent être utilisés en combinaison avec un composé organique polymérisable, tel que le styrène, la N-vinylpyrrolidone et le

divinylbenzène. Parmi les composés organiques insaturés polymérisables contenant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{COO}$ , où R1 est un H ou un  $\text{CH}_3$ , on utilisera de préférence les composés suivants: 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-méthacrylate]propane, 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-acrylate]propane, 1-hydroxy-1-naphthoxy-3-méthacrylate, 2,2'-bis(4-méthacryloxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-acryloxyphényl)propane, 2,2'-bis(4-méthacryloxyéthoxyphényl)propane, néopentyl glycol diméthacrylate, triéthylène glycol diméthacrylate, di-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylbenzène dicarbamate, di-1-chlorométhyl-2-méthacryloxyéthyl-diméthylcyclohexane dicarbamate, méthylène-bis-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, etc.

D'autre part, ces nombreux esters des acides acrylique et méthacrylique ne sont pas nécessairement limité à un dans leur emploi et peuvent être utilisés en combinaison, à raison de deux ou plus. De préférence, les uréthane, époxy et polyol méthacrylates entrent, à raison de 50% ou plus, dans le poids total du «c) composé organique insaturé polymérisable contenant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{COO}$ , où R1 est un H ou un  $\text{CH}_3$ ». L'uréthane méthacrylate est un terme général appliqué aux esters de méthacrylate ayant un squelette uréthane et se réfère, par exemple, aux carbamates mentionnés précédemment. Le polyol méthacrylate se réfère à un ester d'un alcool divalent ou polyvalent avec l'acide méthacrylique. L'époxy méthacrylate est un terme général appliqué aux esters de méthacrylate obtenus par la réaction de composés époxy avec des esters d'acrylate ou de méthacrylate. Dans les compositions de l'invention, la quantité du «c) composé organique insaturé polymérisable contenant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{COO}$ , où R1 est un H ou un  $\text{CH}_3$ » se situe de préférence dans un intervalle compris entre 5 et 100 parties en poids.

A 5 parties en poids ou moins, les propriétés de prise initiale qui sont la particularité de la présente invention se dégradent, tandis qu'à 100 parties en poids ou plus, on observe une chute de l'adhérence à la substance dentaire.

On se réfère maintenant aux catalyseurs de polymérisation.

La polymérisation desdits composés organiques insaturés polymérisables peut être amorcée au

moyen d'initiateurs variés. Il est toutefois courant, pratiquement, d'utiliser une réaction dite «rédox» avec des catalyseurs rédox ou une réaction de photopolymérisation avec des initiateurs de photopolymérisation. Pour ce qui est de la manipulation en particulier, la réaction de photopolymérisation est supérieure. Les catalyseurs utilisés à cette fin peuvent être ceux connus jusqu'à présent dans la technique. On utilisera entre autres, de préférence, des initiateurs de photopolymérisation carbonyle. On utilisera par exemple, de préférence, des composés polycétoniques adjacents, tels que benzyl, p,p'-diméthoxybenzyl, p,p'-dichlorobenzyl et camphroquinone, des  $\alpha$ -carbonyl alcools, tels que la benzoiné et l' $\alpha$ -alkylbenzoiné, des composés céta, tels que benzyl diméthyl céta, benzyl diéthyl céta, benzyl (2-méthoxyéthyl)céta, 4,4'-diméthylbenzyl-diméthyl céta, des composés de benzoiné alkyl éther, des dérivés de l'acéthophénone, des acylphosphine oxydes, des composés polynucléaires quinoniques, tels que  $\alpha$ -naphtyl, acénaphtyl et anthraquinone, des composés de thioxanthone, tels que la thioxanthone, la 2-chlorothioxanthone, la 2,4-diéthoxythioxanthone et la méthylthioxanthone. Dans certains cas, de tels initiateurs de photopolymérisation peuvent être utilisés en combinaison, à raison de deux ou plus des composés précités.

Les catalyseurs de polymérisation peuvent être utilisés de préférence en une quantité se situant entre 0,01 et 5 parties en poids, par rapport aux compositions de l'invention. A 0,01 partie ou moins en poids, on ne peut obtenir aucun durcissement net initial. Pour 5 parties ou plus en poids, aucun effet notable ne peut être obtenu dans certains cas.

De tels initiateurs de photopolymérisation peuvent être utilisés en combinaison avec un agent de réduction, de façon que le durcissement soit plus net et s'effectue plus rapidement. Les agents de réduction utilisés, bien que n'étant pas particulièrement spécifiés, peuvent être des amines qui sont généralement connues dans la technique, par exemple une amine mentionnée dans la demande de brevet japonais N° 60(1985)-199 385. Les agents de réduction utilisés de préférence dans l'invention comprennent les composés suivants: diméthylaminoéthyl méthacrylate, n-butylamine, triéthylamine, triéthyl-n-butylphosphine, 4-diméthylaminométhyl benzoate, 4-diméthylaminoéthyl benzoate, 4-diméthylaminoisoamyl benzoate et analogues. L'agent de réduction est utilisé en une quantité comprise entre 0,01 et 5 parties en poids, par rapport aux compositions de l'invention. Il n'est pas souhaitable que la quantité dépasse 5 parties en poids, car les masses durcies peuvent alors changer de teinte.

Les compositions de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peuvent renfermer facultativement des inhibiteurs de polymérisation, des agents d'absorption des U.V. et des peroxydes organiques, lesquels sont couramment employés suivant les besoins.

Dans l'invention, on pourra utiliser en outre un acide carboxylique polybasique, spécifié dans la demande de brevet japonais N° 51(1976)-18 480. Dans certains cas, l'addition de l'acide carboxylique polybasique peut entraîner un accroissement de la ré-

sistance de la masse finale durcie.

Un composant que l'on rencontre inévitablement dans les compositions pour ciment dentaire à base d'ionomère du verre selon l'invention est l'eau. Ceci s'explique par le fait que la réaction du verre aluminosilicaté avec le polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  s'effectue en présence d'eau. Lorsque l'eau est présente, les compositions de ciment dentaire à base d'ionomère du verre selon l'invention sont également liées à la surface des dents. C'est ainsi que les compositions de l'invention renferment toujours de l'eau en une quantité comprise de préférence entre 2 et 50 parties en poids. Pour 50 parties en poids ou plus, les propriétés physiques des masses durcies peuvent décroître, tandis que pour 2 parties en poids ou moins, on observe une chute de l'adhérence aux substances dentaires, adhérence qui est la particularité du ciment à base d'ionomère du verre.

Dans la présente invention, on utilisera un agent tensioactif. A savoir le «c) composé organique insaturé polymérisable ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , où  $\text{R}_1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ » est, dans la plupart des cas, non miscible à l'eau et devra donc être uniformément mélangé et émulsionné avec de l'eau ou une solution aqueuse, au moyen de l'agent tensioactif. De cette manière, des compositions à composants multiples analogues à celles de l'invention, sont mieux stabilisées en matière d'aptitude au stockage et de propriétés physiques. Dans la présente invention, on pourra utiliser un agent tensioactif quelconque capable de former une émulsion. Comme exemples de tels produits, on mentionne les composés suivants: esters d'acides gras et du sorbitan, esters d'acides gras et de glycérine, esters d'acides gras et de décaglycérine, esters d'acides gras et de diglycérine, esters d'acides gras et de tétraglycérine, esters d'acides gras et de hexaglycérine, esters d'acides gras et de propylène glycol, esters d'acides gras et de pentaérythritol, esters d'acides gras et de polyoxyéthylène sorbitan, esters d'acides gras et de polyoxysorbitol, esters d'acides gras et de polyoxyéthylène glycérol, polyoxyéthylènealkyl éther, polyoxyéthylène phytostérols, polyoxyéthylène phytostanols, polyoxyéthylène alkylphényl éther, polyoxyéthylène-huile de ricin, polyoxyéthylène-huile de ricin durcie, polyoxyéthylène-lanorine, polyoxyéthylène et alcools de lanorine, polyoxyéthylène et dérivés de cire d'abeille, polyoxyéthylènealkyl-amine, polyoxyéthylène-amides gras, condensats de polyoxyéthylène alkylphényl formaldéhyde, alkyl sulfates, lécitine, polyoxyéthylène alkyl éther acétates, alkyl éther carboxylates, alkyl sulfocarboxylates,  $\alpha$ -oléfine sulfonates, alkyl phosphates, polyoxyéthylène alkyl éther phosphates et amines aliphatiques. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis facultativement et utilisés en combinaison.

En outre, la présente invention concerne le traitement superficiel de la poudre de verre au fluoroaluminosilicate avec le composé organique présentant une double liaison polymérisable, éthyléniquement insaturé. Dans certains cas, ce traitement peut entraîner un accroissement de la résistance finale des masses durcies, ce qui contribue à une sta-

bilisation intra-buccale du ciment. De préférence, le verre au fluoroaluminosilicate est appliqué sur sa surface avec le composé organique présentant une double liaison polymérisable, éthyléniquement insaturé, en une quantité de 0,01 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids du ciment. Dans la plupart des cas, des améliorations considérables sont apportées aux propriétés physiques en choisissant la gamme précitée. Le composé organique insaturé présentant une double liaison éthylénique polymérisable, utilisé pour le traitement des poudres de verre dans la présente invention, est supposé renfermer, par exemple, des agents de couplage au silane vinylique, tels que vinyltriméthoxysilane, vinyltriéthoxysilane,  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane,  $\gamma$ -méthacryloxypropylméthyl-diméthoxysilane, vinyltrichlorosilane et vinyltris(2-méthoxyéthoxy)silane, des acides carboxyliques insaturés, tels que l'acide méthacrylique, l'acide acrylique et l'acide maléique. A cet égard, il est essentiel que la double liaison éthylénique subsiste après le traitement. La poudre de verre au fluoroaluminosilicate peut être traitée, sur sa surface, de façon connue, par un composé organique ayant une double liaison éthylénique polymérisable. Par exemple, après dissolution ou mise en suspension dans un solvant approprié, le «composé organique présentant une double liaison polymérisable, éthyléniquement insaturé» peut être mélangé avec le verre aluminosilicaté, en vue de la réaction en surface. Un séchage ultérieur permet d'obtenir une poudre de verre traitée en surface, comme on le désire. Les composés utilisés de préférence pour l'invention sont les agents de couplage au silane.

D'autre part, les compositions de ciment dentaire à base d'ionomère du verre selon l'invention peuvent se présenter sous des formes variées, par exemple poudre/liquide, pâte/liquide et pâte/pâte. Ces formes présentent toutes leurs avantages et leurs inconvénients, mais l'on donnera toutefois la préférence au type «pâte», pour des raisons d'aptitude à la manipulation. Pour chacune de ces formes, il est difficile, en matière de stabilité au stockage, de faire coexister les trois composants concurremment sous une forme, à savoir le copolymère carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$ , le verre au fluoroaluminosilicate et l'eau. On se réfère maintenant aux formes spécifiques. En ce qui concerne la forme poudre/liquide, une solution aqueuse de l'acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$ , dans laquelle est émulsionné le composé organique insaturé polymérisable ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}1) - \text{COO}$ , où  $\text{R}1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ , est ajoutée essentiellement aux poudres de verre aluminosilicaté. Il va sans dire que l'acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  peut être pulvérisé pour l'addition au composant pulvérulent. En ce qui concerne la forme pâte/liquide, les poudres se présentant sous les formes pulvérulentes et liquides peuvent être empâtées. En ce qui concerne le type pâte/pâte, les composants peuvent être presque librement répartis en étant ajoutés aux deux composants. Par exemple, une pâte comprenant les poudres de verre au fluoroaluminosilicate peut contenir en outre le composé organique insaturé polymérisable présentant au moins un groupe

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}1) - \text{COO}$ , où  $\text{R}1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ . Dans ce cas, il est préférable qu'une telle pâte soit combinée avec une autre pâte contenant, comme composant principal, une solution aqueuse du polymère acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$ . En outre, les poudres de verre au fluoroaluminosilicate peuvent être transformées en pâte avec une solution aqueuse d'une substance hautement moléculaire. De plus, une telle pâte peut être émulsionnée et homogénéisée avec les poudres de verre au fluoroaluminosilicate et contenir en outre le composé organique insaturé polymérisable ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}1) - \text{COO}$ , où  $\text{R}1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ . Dans ces cas, il est préférable que l'autre pâte contienne, comme principal composant, une solution aqueuse du polymère acide carboxylique  $\alpha$ - $\beta$ . Pour l'empâtage, on peut utiliser accessoirement une substance hautement moléculaire soluble dans l'eau. Les substances hautement moléculaires solubles dans l'eau convenant pour cet usage peuvent être l'amidon, les dérivés de l'amidon, divers dérivés celluloses, tels que carboxyméthyl cellulose, méthyl cellulose, hydroxyéthyl cellulose, hydroxypropyl cellulose et phtalacétate cellulose, sels dérivés celluloses, polyacrylate de soude, polyacrylates du type réticulé, polyvinyl alcools, polyéthylène glycols, oxydes de polyéthylène, polyvinylpyrrolidone, polyacrylamides, polyéthylèneimines, alginates, dérivés alginiques, carragheen, gomme Cyamopose, gomme adragante, gomme xanthane, gomme du caroubier et dérivés de la chitine. Lors de l'emploi de tels produits hautement moléculaires solubles dans l'eau sont utilisés à raison de 0 à 20 parties en poids. Dans l'invention, il est préférable que la pâte présente une viscosité de 2 Pa.s ou plus, ce qui améliore nettement l'aptitude à la manipulation du mélange.

L'invention sera maintenant décrite plus spécifiquement en se référant aux exemples ci-après.

#### Exemple 1

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 100 g des poudres de verre, 1 g de camphro-quinone et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 30 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 20 000, 20 g de di-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, 50 g d'eau distillée et 3 g d'ester de polyéthylène glycol laurate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,5 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles

on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 23 Hv. La résistance à la compression s'élève à 140 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 2

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 100 g des poudres de verre, 0,5 g de camphro-quinone et 1,0 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate, l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 30 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 20 g de di-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, 50 g d'eau distillée et 3 g d'ester de polyéthylène glycol laurate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,5 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 23 Hv. La résistance à la compression s'élève à 140 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 3

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'hydrure silicique,

12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 100 g des poudres de verre, 1,0 g de benzyl diméthyl cétal, 0,2 g de 1,2-benzanthraquinone et 0,5 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 25 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 5 g d'acide tartrique, 30 g de di-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, 40 g d'eau distillée et 2 g d'ester de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,5 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes.

Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 24 Hv. La résistance à la compression s'élève à 145 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 4

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 100 g des poudres de verre, 0,5 g de camphro-quinone, 0,5 g de peroxyde de benzoyle et 0,5 g de 4-diméthylaminoisobutylbenzoate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 30 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 40 000, 30 g de di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, 40 g d'eau distillée et 1,5 g d'ester de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate et 0,5 g d'es-

ter de déca-glycérine monostéarate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,5 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 22 Hv. La résistance à la compression s'élève à 139 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 5

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 100 g des poudres de verre, 1,0 g de benzyl diéthyl cétal, 0,1 g de 1-chloroanthraquinone et 0,5 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 30 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 12 000, 30 g de méthylène-bis-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, 40 g d'eau distillée, 1,5 g de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate et 0,5 g d'ester de déca-glycérine monostéarate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,6 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 23 Hv. La résistance à la compression s'élève à 150 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère de verre selon l'invention peut être considérée comme pré-

sentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

5

#### Exemple 6

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On mélange convenablement avec 100 g des poudres de verre, 20 g d'une solution à 10% de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans l'éthanol, dans un mortier, en vue de traiter ces poudres par le silane, par séchage à 110°C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur. On mélange convenablement avec 100 g de poudres traitées au silane, 0,5 g de camphro-quinone et 1,0 g de diméthylaminoéthylméthacrylate et l'on homogénéise soigneusement l'ensemble dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 25 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 20 000, 10 g d'acide maléique d'un poids moléculaire moyen de 7000, 30 g de 2,2'-bis [3(4-phénoxy)2-hydroxypropane-1-méthacrylate]-propane, 35 g d'eau distillée, 1,5 g d'ester de déca-glycérine monolinoléate et 0,5 g d'ester de déca-glycérine mono-isostéarate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,5 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 26 Hv. La résistance à la compression s'élève à 162 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

#### Exemple 7

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à

1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On mélange convenablement avec 100 g des poudres de verre, 20 g d'une solution à 10% de vinyltriéthoxysilane dans l'éthanol, dans un mortier, en vue de traiter ces poudres par le silane, par séchage à 110°C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur. On mélange convenablement avec 100 g de poudres traitées au silane, 1,0 g de benzoïne éthyl éther et 1,0 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement l'ensemble dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 30 g d'un copolymère acide acrylique/acide itaconique, d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 30 g de 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-méthacrylate]propane, 10 g de di-2-méthacryloxyéthyl-tétraméthylène dicarbamate, 30 g d'eau distillée, 1,5 g d'ester de polyoxyéthylène sorbitan et d'acide monoléique et 0,5 g d'ester de polyoxyéthylène glycéroline monostéarate sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,6 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 24 Hv. La résistance à la compression s'élève à 150 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 8

20 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 10 g de fluorure de calcium, 5 g de phosphate de calcium et 15 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1150°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On mélange convenablement avec 100 g des poudres de verre, 20 g d'une solution à 10% de vinyl-tris( $\beta$ -méthoxyéthoxy)silane dans le méthanol, dans un mortier, en vue de traiter ces poudres par le silane, par séchage à 110°C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur. On mélange convenablement avec

100 g de poudres traitées au silane, 0,5 g de camphro-quinone, 1,0 g de peroxyde de benzoyle et 1,0 g de triéthylamine et l'on homogénéise soigneusement l'ensemble dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, en vue de préparer des poudres de ciment. D'autre part, 20 g d'un copolymère acide acrylique/acide maléique, d'un poids moléculaire moyen de 20 000, 50 g de di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-hexaméthylène dicarbamate, 30 g d'eau distillée, 1,9 g d'isopropyl myristate et 0,1 g de polyoxyéthylène polyoxypropylèneécetyl éther sont mélangés sous agitation pendant 60 minutes de manière à avoir un état homogène, pour préparer une solution aqueuse de ciment. 2,6 g de poudres de ciment sont mélangés avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 24 Hv. La résistance à la compression s'élève à 160 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 9

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On mélange convenablement, sous agitation, avec 100 g des poudres de verre, 30 g d'une solution aqueuse à 3% de carboxyméthyl cellulose, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, 20 g d'acide acrylique d'un poids moléculaire moyen de 12 000, 70 g de di-2-méthacryloxyéthylhexaméthylène dicarbamate, 10 g d'eau distillée, 1,0 g de camphro-quinone et 10 g de silice finement broyée ayant une granulométrie moyenne de 0,05  $\mu$ m, sont mélangés sous agitation, pendant 60 minutes, de façon homogène, en vue de préparer une pâte B. On mélange 1,0 g de la pâte A avec 1,0 g de la pâte B pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec

l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 20 Hv. La résistance à la compression s'élève à 141 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 10

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 100 g des poudres de verre, 28 g d'une solution aqueuse à 5% d'alcool polyvinylique, 0,5 g de camphro-quinone et 1,0 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, 25 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 20 000, 5 g d'acide tartrique, 20 g de di-2-méthacryloxyéthylhexaméthylène dicarbamate, 50 g d'eau distillée et 3 g de polyéthylène glycol laurate sont mélangés, sous agitation pendant 60 minutes, de façon homogène, en vue de préparer une solution aqueuse de ciment. 3,0 g de pâte A sont mélangés avec 1,0 g de ciment liquide pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 20 Hv. La résistance à la compression s'élève à 135 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 11

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes,

puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 70 g des poudres de verre, 30 g de di-2-méthacryloxyéthylhexaméthylène carbamate, 2 g d'ester sorbitan-acide mono-oléique, 0,2 g de 1,2-benzanthraquinone et 0,5 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, 60 g d'acide acrylique d'un poids moléculaire moyen de 40 000, 40 g d'eau distillée, 0,2 g de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate et 1,0 g de benzyl diméthyl cétal, sont mélangés, sous agitation, pendant 60 minutes, de façon homogène, en vue de préparer une pâte B. On mélange 1,5 g de la pâte A avec 1,0 g de la pâte B pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 22 Hv. La résistance à la compression s'élève à 135 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 12

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 75 g des poudres de verre, 10 g de di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthyl dicarbamate, 15 g d'une solution aqueuse à 10% de polyvinylpyrrolidone, 1,0 g de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate, 0,5 g de décaglycérine monostéarate et 0,5 g de 4-diméthylaminoisoamyl benzoate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, pour préparer une pâte B, on homogénéise sous agitation, pendant 60 minutes, 30 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 40 000, 50 g de di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, 20 g d'eau distillée, 0,5 g de camphro-quinone, 0,5 g de peroxyde de benzoyle, 1,0 g de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate et 0,2 g de décaglycérine monostéarate. On mélange 2,5 g de la pâte A avec 1,0 g de la pâte B pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est

exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 23 Hv. La résistance à la compression s'élève à 135 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 13

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On ajoute à 75 g des poudres de verre, 10 g de di-2-méthacryloxyéthyl-triméthylhexaméthylène dicarbamate, 15 g de méthylène-bis-2-méthacryloxyéthyl-4-cyclohexyl carbamate, 1,5 g de polyoxyéthylène sorbitol monolaurate, 0,5 g de déca-glycérine monostéarate et 0,5 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement dans un mortier, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, 100 g de poudres de feldspath de soude sont traités par 2 g de vinyltris(β-méthoxyéthoxy)silane. A 50 g de poudres de feldspath de soude traitées au silane, on ajoute 30 g d'acide polymaléique d'un poids moléculaire moyen de 7000, 20 g d'eau distillée, 1,0 g de benzyl diéthyl cétal et 0,1 g de 1-chloroanthraquinone et l'on homogénéise soigneusement l'ensemble, en opérant dans un local à l'obscurité, ce qui permet de préparer une pâte B. On mélange 2,0 g de la pâte A avec 1,0 g de la pâte B pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 21 Hv. La résistance à la compression s'élève à 141 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 14

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. Après avoir bien homogénéisé 100 g des poudres de verre avec 20 g d'une solution à 10% de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans l'éthanol, en opérant dans un mortier, le mélange est séché à 110°C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur, de manière à préparer des poudres traitées au silane. On mélange avec 76 g de poudres traitées au silane, 10 g de 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-méthacrylate]propane, 14 g de di-2-méthacryloxyéthylhexaméthylène dicarbamate et 1,0 g de diméthylaminoéthyl méthacrylate et l'on homogénéise soigneusement l'ensemble dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, 100 g de silice finement broyée sont mélangés, à un degré suffisant, avec 30 g d'une solution à 10% de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans l'éthanol, le mélange étant ensuite séché à 110 °C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur, pour préparer des poudres de silice traitées au silane. 50 g des poudres de silice traitées au silane, 15 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 20 000, 5 g d'acide polymaléique d'un poids moléculaire moyen de 7000, 30 g d'eau distillée et 0,5 g de camphro-quinone sont mélangés mutuellement, sous agitation, pendant 60 secondes, de manière à obtenir un état homogène, ce qui fournit une pâte B. On mélange 2,0 g de la pâte A avec 1,0 g de la pâte B, pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 23 Hv. La résistance à la compression s'élève à 150 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 15

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à

1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On mélange convenablement avec 100 g des poudres de verre, 20 g d'une solution à 10% de vinyltriéthoxysilane dans l'éthanol, dans un mortier, en vue de traiter ces poudres par le silanne, par séchage à 110°C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur. On mélange convenablement avec 75 g de poudres traitées au silanne, 10 g de 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-méthacrylate]propane, 10 g de di-2-méthacryloxyéthyl-1-tétraméthylène dicarbamate, 5 g d'acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 12 000, 1,0 g de benzoïne éthyl éther, 1,0 g de peroxyde de benzoyle et 1,0 g de diméthylamino-éthyl méthacrylate dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, de manière à préparer une pâte A. D'autre part, 30 g d'un copolymère acide acrylique/acide itaconique, d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 20 g de 2,2'-bis[3(4-phénoxy)-2-hydroxypropane-1-méthacrylate]propane, 20 g de di-2-méthacryloxyéthyl-1-tétraméthylène dicarbamate, 20 g d'eau distillée, 10 g de silice finement broyée, 1,0 g d'ester polyoxyéthylène sorbitol-acide mono-stéarate sont mélangés, sous agitation, pendant 60 secondes, de manière à obtenir un état homogène, ce qui fournit une pâte B. On mélange 2,0 g de la pâte A avec 1,0 g de la pâte B pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 23 Hv. La résistance à la compression s'élève à 140 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple 16

20 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 10 g de fluorure de calcium, 5 g de phosphate de calcium et 15 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1150°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. On mélange convenablement, sous agitation, avec 100 g des poudres de verre, 20 g d'une solution à 10% de vinyl-tris(β-méthoxy-éthoxy)silane dans l'éthanol, en vue de trai-

ter ces poudres par le silanne, par séchage à 110°C pendant 2 heures, au moyen d'un sécheur à vapeur. On mélange convenablement avec 50 g des poudres traitées au silanne, 30 g de di-1-méthyl-2-méthacryloxyéthyl hexaméthylène dicarbamate, 20 g d'un copolymère acide acrylique/acide maléique, d'un poids moléculaire moyen de 20 000, 0,5 g de camphro-quinone, 1,0 g de peroxyde de benzoyle et 1,0 g de triéthylamine, dans un mortier, en opérant dans un local à l'obscurité, de façon à préparer une pâte A. D'autre part, 70 g d'un copolymère acide acrylique/acide maléique, d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 30 g d'eau distillée, 0,9 g d'isopropyl myristate et 0,1 g de polyoxyéthylène polyoxypropylène cétyl éther sont mélangés, sous agitation, pendant 60 minutes, de façon à obtenir un état homogène, ce qui donne une pâte B. 2,0 g de la pâte A sont mélangés avec 1,0 g de la pâte B pendant 30 secondes. Au bout de 60 secondes durant lesquelles on amorce le mélange, le produit est exposé à la lumière d'un appareil à rayonnement de lumière visible du type Luxor (fabrication I.C.I., Grande-Bretagne) présentant une lampe halogène au tungstène, pendant 30 secondes, afin de durcir le ciment à base d'ionomère du verre. La surface présente un état durci et son contact avec l'eau n'indique aucune dissolution. Au bout de 5 minutes après l'amorçage du mélange, la dureté Vickers en surface est de 22 Hv. La résistance à la compression s'élève à 158 MPa au bout d'une journée. En d'autres termes, la composition de ciment à base d'ionomère du verre selon l'invention peut être considérée comme présentant une netteté, en début de prise, telle qu'elle soit beaucoup moins sensible à l'eau au stade initial de la prise et soit par conséquent stable dans la cavité buccale.

#### Exemple comparatif 1

21 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 12 g de fluorure de calcium, 10 g de phosphate de calcium et 12 g de carbonate de calcium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1100°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 10 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. D'autre part, une solution aqueuse à 50% d'un acide polyacrylique d'un poids moléculaire moyen de 20 000 est préparée sous la forme d'un ciment liquide. On mélange 2,5 g des poudres de ciment avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Même après une durée de 2 minutes après le début du mélange, la surface n'est pas durcie et elle se dissout par contact avec l'eau. Au bout de 5 minutes après le début du mélange, aucune dureté Vickers en surface ne peut être déterminée. La résistance à la compression s'élève à 135 MPa au bout d'une journée.

#### Exemple comparatif 2

20 g d'oxyde d'aluminium, 45 g d'anhydride silicique, 10 g de fluorure de calcium, 5 g de fluorure de

sodium, 5 g de phosphate de calcium et 15 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1150°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. D'autre part, une solution aqueuse comprenant 40 g d'un copolymère acide acrylique/acide maléique d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 10 g d'acide tartrique et 50 g d'eau distillée est préparée sous la forme d'un ciment liquide. On mélange 2,6 g des poudres de ciment avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Après une durée de 2 minutes après le début du mélange, la surface se dissout lorsqu'elle vient en contact avec l'eau. Même au bout de 5 minutes après le début du mélange, aucune dureté Vickers en surface ne peut être mesurée. On note que la résistance à la compression s'élève à 135 MPa au bout d'une journée.

#### Exemple comparatif 3

20 g d'oxyde d'aluminium, 43 g d'anhydride silicique, 15 g de fluorure de calcium, 8 g de phosphate de calcium et 14 g de carbonate de strontium sont mélangés mutuellement à un degré suffisant, puis sont fondus en les maintenant pendant 5 heures (à 1200°C) dans un four électrique à haute température. Après fusion, le mélange vitreux est refroidi, broyé pendant 12 heures dans un broyeur à billes, puis passé au tamis de 200 mesh (ASTM) pour préparer des poudres de verre. D'autre part, 40 g d'un copolymère acide acrylique/acide itaconique d'un poids moléculaire moyen de 18 000, 10 g d'acide tartrique et 50 g d'eau distillée sont mélangés uniformément de manière à former un ciment liquide. On mélange 2,5 g des poudres de ciment avec 1,0 g du ciment liquide pendant 30 secondes. Même au bout d'environ 2 minutes après le début du mélange, la surface n'est pas durcie et elle se dissout par contact avec l'eau distillée. Même au bout de 5 minutes après le début du mélange, aucune dureté Vickers en surface ne peut être mesurée. On note que la résistance à la compression s'élève à 132 MPa au bout d'une journée.

Les compositions de l'invention présentent des réactions de prise initiale plus rapide. Elles sont beaucoup moins sensibles à l'eau au premier stade de la prise et présentent une dissolution en surface bien plus réduite, comparativement aux ciments dentaires conventionnels à base d'ionomère du verre. Elles présentent en outre d'autres avantages portant sur leurs excellentes propriétés de biocompatibilité, d'adhérence aux substances dentaires, de durabilité dans la cavité buccale et de translucidité de leurs masses durcies qui les rend plus agréables à voir. Elles permettent notamment de résoudre de façon satisfaisante le plus gros inconvénient des ciments conventionnels à base d'ionomère du verre, du fait que leurs réactions de prise sont entravées dans leur développement lorsqu'il y a contact avec l'humidité, par exemple la salive, avec altération des propriétés physiques que cela entraîne. Il n'y a ainsi

aucun risque que les présentes compositions soient, ou bien fragilisées, ou bien opacifiées en surface, même en venant en contact avec l'eau au stade initial du durcissement, ni que leur résistance soit altérée, ceci tout en fournissant des masses durcies d'un aspect plus agréable.

#### Revendications

1. Composition pour ciment dentaire à base d'ionomère du verre, caractérisée en ce qu'elle comprend:
  - a) un polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000,
  - b) une poudre de verre au fluoroaluminosilicate ayant une granulométrie de 0,02 à 10  $\mu$ m et une masse spécifique de 2,4 à 4,0 et capable de réagir avec ledit polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha$ - $\beta$  ayant un poids moléculaire de 5000 à 40 000,
  - c) un composé organique insaturé polymérisable, ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}1) - \text{COO}$ , où  $\text{R}1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ,
  - d) un catalyseur de polymérisation,
  - e) de l'eau,
  - f) un agent tensioactif et
  - g) un agent de réduction.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit c) composé organique insaturé polymérisable ayant au moins un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}1) - \text{COO}$ , où  $\text{R}1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$  ne subit aucune réaction avec ladite poudre de verre au fluoroaluminosilicate.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend:
  - a) 5 à 100 parties en poids du polymère,
  - b) 5 à 100 parties en poids de la poudre de verre au fluoroaluminosilicate,
  - c) 5 à 100 parties en poids du composé organique insaturé polymérisable,
  - d) 0,01 à 5 parties en poids d'un catalyseur de polymérisation,
  - e) 2 à 50 parties en poids d'eau,
  - f) 0,01 à 20 parties en poids d'un agent tensioactif et
  - g) 0,01 à 5 parties en poids d'un agent de réduction.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit polymère est un copolymère ou un homopolymère contenant au moins un composé choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide 2-chloroacrylique, l'acide 3-chloroacrylique, l'acide aconitique, l'acide mésoaconique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide glutaconique et l'acide citraconique.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polymère est un copolymère ou un homopolymère contenant des acides acrylique et maléique.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit composé organique insaturé polymérisable est un ester d'un acide acrylique ou méthacrylique.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à

6, caractérisée en ce que ladite poudre de verre au fluoroaluminosilicate contient  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $F^{-}$  et  $O^{2-}$  comme composants principaux et renferme en outre  $Sr^{2+}$  et/ou  $Ca^{2+}$ .

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ledit catalyseur de polymérisation est un catalyseur de photopolymérisation. 5

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite poudre de verre au fluoroaluminosilicate est une poudre revêtue sur sa surface d'un composé organique présentant une double liaison polymérisable, éthyléniquement insaturée, en une quantité de 0,01 à 20 parties en poids, pour 100 parties en poids de ladite poudre, et dans laquelle ladite double liaison polymérisable éthyléniquement insaturée demeure. 10 15

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre:  
h) 0 à 50 parties en poids d'une charge organique ayant une granulométrie moyenne de 0,02 à 10  $\mu m$  et ne subissant aucune réaction avec ledit polymère d'un acide carboxylique insaturé  $\alpha-\beta$  ayant un poids moléculaire moyen de 5000 à 40 000. 20

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que ladite h) charge inorganique est revêtue sur sa surface, d'un composé organique présentant une double liaison polymérisable éthyléniquement insaturée, en une quantité de 0,01 à 20 parties en poids, pour 100 parties en poids de ladite poudre de verre, et dans laquelle ladite double liaison polymérisable éthyléniquement insaturée demeure. 25 30

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend des formulations A et B, chacune étant constituée par une pâte présentant une viscosité égale ou supérieure à 2 Pa.s. 35

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre:  
i) 0 à 20 parties en poids d'une substance hautement moléculaire, soluble dans l'eau. 40

45

50

55

60

65

15