

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1002180A3

NUMERO DE DEPOT : 8800174

Classif. Internat.: C03C A61K

Date de délivrance : 02 Octobre 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Février 1988 à 15h40 à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : G-C DENTAL INDUSTRIAL CORP.  
76-1 Hasunuma-cho Itabashi-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : VIGNERON Jean, CABINET VIGNERON, Av. Gén.de  
Longueville 22 Bt 13 - 1150 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : POUDRES DE VERRE POUR CEMENTS DENTAIRE D'IONOMERES DE VERRE.

INVENTEUR(S) : Shoki Akahane, 58-201 Hibarigaokadanchi, Higashikurume-shi, Tokyo (JP); Satoshi Tosaki, 3-160, Sakuragicho, Omiya-shi, Saitama-ken (JP); Kazuo Hirota, 18-3-302 Kitasenzoku 2-chome, Ohta-ku, Tokyo (JP); Kentaro Tomioka, 24-23 Jindaijihigashimachi 6-chome, Chofu-shi, Tokyo (JP)

Priorité(s) 13.02.87 JP JPA 2978887

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 02 Octobre 1990  
PAR DELEGATION SPECIALE :

VALÉRY L.  
Dirac

"Poudres de verre pour ciments dentaires d'ionomères de verre".

La présente invention est relative à des ciments dentaires et, en particulier, à des ciments dentaires d'ionomères de verre. La présente invention concerne plus particulièrement des poudres de verre fluoraluminosilicate conçues pour s'utiliser sous forme de ciments dentaires d'ionomères de verre.

Les ciments dentaires d'ionomères de verre s'obtiennent fondamentalement en laissant réagir un composant acide, constitué principalement d'acide polyacrylique, avec des poudres de verre fluoraluminosilicate en présence d'eau pour la prise, et il s'agit de l'un des types de matières que l'on utilise largement dans le domaine dentaire. Les ciments d'ionomères de verre se caractérisant en ce qu'ils sont d'une biocompatibilité particulièrement excellente, qu'ils montrent une liaison chimique à la matière dentaire et qu'ils donnent une masse durcie qui est translucide et d'un caractère esthétique excellent, on attend en outre d'eux qu'ils renforcent la dent du fait du fluor qui y est contenu. En raison de leurs avantages remarquables, les ciments d'ionomères de verre ont été largement utilisés pour de nombreux besoins, notamment les obturations restauratrices, le scellement de couronnes, d'inlays et de bridges ou plaques orthodontiques, le garnissage de cavités, la formation de noyaux, et le scellement d'alvéoles et de fissures.

Toutefois, une simple combinaison de poudres de verre aluminosilicate avec un acide polyacrylique donne une pâte de ciment, qui est de faible qualité à la fois en ce qui concerne la coulabilité et la propriété de travail. En outre, comme le ciment nécessite une longue période de temps pour faire prise complète, il se désintègre en surface lors d'un contact avec la salive ou de l'eau dans la bouche d'un patient et il devient cassant, ce qui ne permet de ce fait pas d'obtenir sa résistance et son caractère esthétique

5 finals. On a examiné de nombreuses méthodes permettant de surmonter ces désavantages. A titre d'exemple, dans la demande de brevet japonais ouverte à l'inspection publique n° 52(1977)-101893, on décrit un liquide de prise contenant une solution aqueuse à 45-60 % d'acide polyacrylique ou d'un copolymère acrylique, et un ou plusieurs acides carboxyliques polybasiques en une quantité de 7 à 25 % du poids total. Avec ce liquide, on peut atteindre des vitesses plus élevées de réaction et une résistance améliorée à l'écrasement. Dans la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique n° 57(1982)-2210, 10 on décrit un liquide de prise pour des ciments d'ionomères de verre, contenant de l'acide tartrique et un sel complexe fluoré avec un copolymère d'acide acrylique, et on a constaté que ce liquide assure les effets précédents et donne une moindre solubilité. D'autre part, dans la demande de brevet japonais n° 60(1985)-206299, on décrit 15 des ciments dentaires d'ionomères de verre, contenant des poudres de verre traitées en surface par un fluorure, et on y signale qu'une pâte de ciment, juste après mélange, est améliorée en ce qui concerne sa coulabilité aussi bien qu'en ce qui concerne sa propriété de mélange.

20 Comme signalé dans ce qui précède, on a procédé à diverses investigations pour l'amélioration des ciments dentaires d'ionomères de verre, mais on a constaté que les ciments dentaires conçus jusqu'à présent présentent de nombreux désavantages et sont loin de constituer l'idéal en la matière. A titre d'exemple, alors que la solubilité de ciments dentaires à phosphate de zinc dans l'eau distillée est d'environ 0,03 %, ce qui a été mesuré suivant la norme 25 JIS T 6602, celle des ciments d'ionomères de verre est de 0,2 % et plus. Sous ce rapport, il reste beaucoup à modifier. Lorsque des ciments d'ionomères de verre sont effectivement appliqués dans la bouche pour des raisons cliniques, une réduction de leur solubilité 30 semble indispensable pour assurer leur meilleure durabilité dans la bouche. Dans le cas des ciments courants d'ionomères de verre, un phénomène de fragilisation de la surface du ciment, qui, d'après ce que l'on croit, est en corrélation avec la solubilité, se produit lorsque ces ciments sont en contact avec la salive au cours du stade 35 préliminaire de durcissement ou de prise. La surface du ciment,

qui n'est pas complètement durcie, est facilement affectée par l'eau et s'y dissout, ce qui présente un problème de perte de translucidité. Ce problème mène à un défaut grave du point de vue esthétique, lorsque le ciment est utilisé pour une obturation restauratrice. Pour  
5 cette raison, il est nécessaire d'appliquer un vernis capable de résister à l'eau sur la surface du ciment, juste après l'obturation, afin de supprimer l'influence de l'eau. En outre, des ciments durcis ont présenté une résistance à l'écrasement quelque peu améliorée, mais ils sont encore insuffisants sous ce rapport comparativement à la  
10 résistance de la matière dentaire. Il existe donc un besoin croissant quant à une amélioration supplémentaire de la résistance à l'écrasement de ces ciments.

Si on se réfère aux propriétés générales des matières dentaires fournies aux cliniciens sous forme de produits semi-finis,  
15 la durée de travail devrait de préférence être longue et, par contre, la durée de prise devrait être courte. En d'autres termes, une pâte de ciment devrait de préférence conserver une coulabilité seulement pendant le temps nécessaire et faire prise aussi vite que possible. Toutefois, les ciments courants d'ionomères de verre sont encore  
20 loin de l'idéal sous ce rapport. 1/2

A la suite des recherches menées sur des poudres de verre fluoraluminosilicate, utilisées pour des ciments dentaires d'ionomères de verre dans le but d'améliorer les points précédents,  
25 on a constaté que, de façon inattendue, certains verres ne contenant pas de métal alcalin répondent au but de la présente invention.

Suivant un aspect de la présente invention, on prévoit une poudre de verre fluoraluminosilicate pour des ciments dentaires d'ionomères de verre, qui a un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une  
30 taille moyenne des particules de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$  et qui, parmi 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 pratiquement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-  
35 terreux, tels que les ions Be, Mg et Ba. On a constaté qu'une poudre de verre, suivant le premier aspect de la présente invention, est

d'une moindre solubilité, est d'une résistance excellente à l'eau et est d'une très faible sensibilité à l'eau au cours du premier stade de la prise. En outre, un ciment d'ionomère de verre obtenu en utilisant les poudres de verre suivant la présente invention présente  
5 une durée de travail suffisante, c'est-à-dire un temps suffisant pour permettre sa manipulation, tout en faisant prise plus rapidement. En outre, ce ciment d'ionomère de verre présente de nombreux autres avantages, notamment des améliorations en ce qui concerne les propriétés physiques, telles que la résistance à l'écrasement, et une  
10 radio-opacité lui est impartie.

Suivant un autre aspect de la présente invention, on prévoit une poudre de verre de laquelle la CaO est exclu, par rapport à la poudre suivant le premier aspect de la présente invention. Cela signifie que l'on produit une poudre de verre fluoraluminosilicate  
15 pour des ciments dentaires d'ionomères de verre, qui a un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une taille moyenne des particules de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , et qui, parmi 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  $\text{P}_2\text{O}_5$   
20 sur la base des oxydes convertis, et qui est pratiquement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions Be, Mg, Ca et Ba. On a constaté qu'un ciment d'ionomère de verre, utilisant cette  
25 poudre de verre, est beaucoup plus amélioré en ce qui concerne les effets précités. Le ciment d'ionomère de verre utilisant la poudre de verre sans Ca est nettement plus améliorée en ce qui concerne sa résistance à l'eau, sa sensibilité à l'eau au cours du stade préliminaire de prise, sa manipulation au mélange, ses propriétés de prise, sa radio-opacité et ses propriétés physiques.

Suivant encore un autre aspect de l'invention, on prévoit une poudre de verre fluoraluminosilicate pour des ciments dentaires d'ionomères de verre, qui est caractérisée en ce que, suivant  
30 le premier ou le second aspect de l'invention, elle est traitée en surface par un acide et/ou un fluorure en une quantité de 0,01 à  
35 5 parties en poids pour 100 parties en poids de cette poudre.

En plus des effets, tels que les améliorations de solubilité et la diminution de la sensibilité à l'eau au cours du stade préliminaire de la prise, les ciments d'ionomères de verre contenant les poudres de verre traitées en surface suivant la présente invention sont efficaces pour améliorer encore la coulabilité et, de ce fait, la manipulation au mélange de la pâte de ciment.

Des ciments dentaires d'ionomères de verre, dans lesquels on utilise les poudres de verre fluoraluminosilicate de la présente invention, sont d'une solubilité moindre mais d'une durabilité améliorée, comme on l'a déjà mentionné. En outre, la sensibilité à l'eau des ciments d'ionomères de verre est diminuée au cours de la prise préliminaire, juste après le mélange.

Les propriétés de prise des ciments d'ionomères de verre sont nettement améliorées et la coulabilité des pâtes de ciment est maintenue sur une période de temps accrue, de sorte que la prise de ces pâtes se développe plus rapidement. Par conséquent, des manipulations cliniques en vue d'un bouchage, d'une obturation, etc., peuvent être réalisées de façon satisfaisante au cours d'une période de temps suffisante. En outre, les ciments d'ionomères de verre combinent des propriétés physiques nettement plus améliorées, telles qu'une résistance supérieure à l'écrasement et une résistance à la désintégration avec radio-opacité. De plus, la coulabilité des pâtes de ciment est suffisante.

Il est désirable que la poudre de verre utilisée dans le cas de la présente invention présente un poids spécifique réel de l'ordre de 2,4 à 3,5. Le poids spécifique réel des poudres de verre peut être mesuré par des méthodes habituellement employés en utilisant un flacon à densité. Lorsque la poudre a un poids spécifique de 2,4 ou moins, son poids devient trop faible pour un mélange avec le liquide, de sorte que l'on rencontre des difficultés au cours d'un tel mélange. Pour cette raison, la poudre devrait de préférence présenter un poids spécifique supérieur à 2,4. Lorsque la poudre a un poids spécifique supérieur à 3,5, pour contre, les proportions de  $Al_2O_3$ , de  $SiO_2$  et de Fe, qui ont une influence sur la réactivité, s'écartent du cadre préféré de la présente invention, ce qui a pour

pour résultat une moindre réactivité. Il est par conséquent préférable que le poids spécifique de la poudre de verre soit de 2,4 à 3,5 inclusivement.

5                    Suivant la présente invention, il est nécessaire que  
les poudres de verre aient une taille moyenne des particules de 10  
à 0,02  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de poudres de verre ayant une taille moyenne  
des particules dépassant 10  $\mu\text{m}$  n'est pas désirable car elle n'assure  
qu'un mauvais montage d'une couronne obtenue par moulage à cire  
perdue, lors de son utilisation à titre de ciment de lutage. Dans  
10                   ce cas, une couronne, un inlay ou un bridge s'appuie trop à l'écart  
de la cavité dentaire. Ceci assure un équilibre d'occlusion difficile  
et a une influence défavorable sur la durabilité du ciment en bouche.  
En outre, lorsque des poudres ayant une taille moyenne des particules  
de plus de 10  $\mu\text{m}$  sont utilisées pour une obturation restauratrice,  
15                   un problème se présente en ce qui concerne la sensation de contact,  
car il est impossible d'obtenir l'uniformité superficielle désirable  
de la matière appliquée par une méthode habituelle de polissage.  
En outre, la réaction de prise de ces poudres avec un liquide est  
si lente que leur sensibilité à l'eau au cours du stade préliminaire  
20                   de prise devient plus élevée. Pour ces raisons, les poudres de verre  
devraient avoir une taille moyenne de particules de 10  $\mu\text{m}$  ou moins.  
Avec des poudres fines de verre, ayant une taille moyenne des particu-  
les de 0,02  $\mu\text{m}$  ou moins, par contre, la manipulation de mélange  
tombe nettement de sorte qu'il est très difficile de réaliser un mélange  
25                   efficace. Cela signifie que le rapport poudre/liquide diminue à la  
suite de la difficulté impliquée dans l'incorporation et le mélange  
de la poudre avec un liquide. Pour ces raisons, la taille moyenne  
des particules des poudres de verre que l'on utilise est limitée à  
0,02 à 10  $\mu\text{m}$  inclusivement. Une mesure directe de la taille moyenne  
30                   des particules des poudres de verre peut aisément être réalisée au  
microscope électronique. Par l'expression "taille des particules",  
on désigne ici ce que l'on appelle la valeur moyenne entre le long  
diamètre et le court diamètre des particules.

35                   Les poudres de verre aluminosilicate, généralement  
utilisées dans les ciments d'ionomères de verre, sont ce que l'on

appelle un verre de silicate. Du fait de la structure dans laquelle Al est remplacé à la position Si, la présence d'ions métalliques est essentiellement nécessaire pour l'équilibre électrique. Parmi ces ions métalliques, les ions de métaux alcalins sont spécialement efficaces pour la réduction des points de fusion de verres, et en outre ils facilitent la fabrication des verres. On a constaté toutefois que les ions de métaux alcalins assurent une influence défavorable sur la nature des ciments d'ionomères de verre. A titre d'exemple, on a noté qu'une masse durcie de ciments d'ionomères de verre, utilisant des poudres de verre contenant ces ions métalliques, montre une haute solubilité dans l'eau. En d'autres termes, de telles poudres de verre sont responsables des détériorations en ce qui concerne la résistance à l'eau, lorsqu'on les utilise en bouche. De ce fait, un ciment d'ionomère de verre, qui contient des poudres de verre exemptes de tels ions de métaux alcalins, est d'une solubilité nettement moindre. Ceci implique que, lorsqu'un tel ciment est appliqué dans la cavité buccale sur une longue période de temps, on obtient des résultats favorables en ce qui concerne la rétention et la résistance à l'eau du ciment durci. La sensibilité du ciment à l'eau au cours du stade préliminaire de prise a également été réduite par la suppression des ions de métaux alcalins. En conséquence, même lorsque la surface du ciment entre en contact avec de l'eau ou durant le stade préliminaire de prise, on peut pratiquement supprimer le phénomène de trouble en surface menant à des détériorations de la translucidité et des caractéristiques esthétiques.

Par conséquent, dans le cas de la présente invention, la teneur en ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs est pratiquement nulle. En d'autres termes, des composés de métaux alcalins ne peuvent pas être utilisés intentionnellement à titre de matière de départ pour la fabrication des verres suivant la présente invention. Les poudres de verre fluor-aluminosilicate, exemptes d'ions de métaux alcalins suivant la présente invention, ont également une influence favorable sur les caractéristiques de prise ou de durcissement. Il est de ce fait possible d'augmenter la période de temps durant laquelle une pâte de ciment conserve



une coulabilité suffisante, c'est-à-dire le temps de travail. Inversement, les ciments d'ionomères de verre, englobant des poudres de verre contenant des ions de métaux alcalins, sont d'une durée de travail courte, puisque la viscosité d'une pâte de ciment qui en est obtenue, 5 juste après mélange, augmente rapidement.

D'une manière générale, les ions de métaux alcalino-terreux contenus dans les poudres de verre réagissent plus rapidement que les ions d'aluminium au cours de la prise des ciments d'ionomères de verre. De ce fait, les ions de métaux alcalino-terreux participent 10 de façon notable au stade préliminaire de réaction. Toutefois, comme on sait que les ions  $Ba^{2+}$  présentent une toxicité, il n'est pas désirable de les ajouter aux réactifs dans les poudres de verre des ciments dentaires d'ionomères de verre de la présente invention, qui constituent l'une des bio-matières. Lorsqu'on ajoute des ions Be et Mg au verre 15 aluminosilicate de la présente invention, sa réaction de prise ou de durcissement est retardée au point que l'on ne peut pas attendre des caractéristiques nettes quelconques de prise. En outre, diverses propriétés physiques sont détériorées. A titre d'ions de métaux alcalino-terreux convenables, on a les ions Ca et Sr, mais la préférence 20 étant donnée aux ions Sr. Le verre aluminosilicate contenant des ions Sr, plutôt que des ions Ca, subit une réaction de prise plus nette et présente diverses propriétés physiques excellentes, notamment en ce qui concerne la résistance à l'écrasement. Suivant la présente invention, les ions Sr constitue un composant essentiel. Les ions 25 Ca peuvent ne pas être ajoutés. Le verre aluminosilicate contenant des ions Sr présente l'avantage supplémentaire d'apporter une radio-opacité. La radio-opacité est importante dans le diagnostic de prognoses, car il est nécessaire de confirmer les localisations du remplissage, du garnissage, etc., lorsque le ciment est utilisé pour de tels besoins.

30 Le verre suivant la présente invention devrait être composé principalement d'ions Si, Al, Sr, F et O, et devrait de préférence contenir des ions P.

Dans la présente description, comme il est de coutume dans le cas où la composition de verres est exprimée de façon générale 35 en % en poids, les ions, tels que les ions Si, Al, Sr et P, sauf les ions F, sont convertis en leurs oxydes et les ions F sont donnés tels

quels. Les pourcentages des ions respectifs dans la composition sont alors définis sur la base du poids total de 100 %. Par conséquent, les composants principaux de la présente invention sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{F}_2$ .

5 Dans la composition de verre suivant la présente invention, la proportion de  $\text{SiO}_2$  s'élève à 20-50 % en poids du poids total des poudres de verre.

10 Si elles contiennent le  $\text{SiO}_2$  en une proportion supérieure à 50 % en poids, les compositions de verre sont d'une résistance et d'une réactivité moindres, et de ce fait on ne peut pas les utiliser en tant que partie de ciments d'ionomères de verre. En outre, la masse durcie est d'une solubilité accrue et est d'une mauvaise résistance à l'eau. Des compositions de verre contenant du  $\text{SiO}_2$  en une quantité inférieure à 20 % en poids rendent difficile la fabrication du verre, et elles donnent des ciments d'ionomères de verre qui sont d'une solubilité plutôt accrue et, de ce fait, d'une résistance moindre. Les matières premières de  $\text{SiO}_2$  englobent principalement le sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ), le kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), etc.

15 Dans les compositions de verre de 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. Si elles contiennent du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en une quantité inférieure à 20 % en poids, les compositions de verre donnent des ciments d'ionomères de verre qui font prise à une vitesse de réaction très lente et dont les propriétés physiques se détériorent dès qu'ils ont fait prise. Des compositions de verre présentant une teneur de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieure à 40 % en poids ont un point de fusion trop élevé et donnent des ciments dentaires qui sont d'une mauvaise transparence et qui présentent de mauvaises propriétés esthétiques. De ce fait, la gamme du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est limitée à un intervalle de 20 à 40 % en poids du poids total des poudres de verre.

20 Les matières premières de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent englober, par exemple, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'hydroxyde d'aluminium [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], le kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le fluorure d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ ), le phosphate d'aluminium ( $\text{AlPO}_4$ ), etc.

25 La proportion de  $\text{SrO}$  que l'on utilise dans le cadre

de la présente invention est limité à un intervalle de 15 à 40 % en poids par rapport au poids total des poudres de verre. Des compositions de verre contenant du SrO en une quantité inférieure à 15 % en poids rendent la pâte de ciment moins active et la fabrication du verre difficile. En outre, on a constaté une diminution de la radio-opacité. Des compositions de verre contenant du SrO en une quantité supérieure à 40 % en poids rendent de nouveau difficile la fabrication du verre et donnent des ciments dentaires qui devraient être manipulés au cours d'une très courte période de temps, qui sont de propriétés physiques moindres et qui ne peuvent pas être utilisés du point de vue pratique. Les matières premières de SrO, qu'on utilise dans le cadre de la présente invention, peuvent englober le carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ), l'hydroxyde de strontium [ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ], l'oxyde de strontium (SrO), le fluorure de strontium ( $\text{SrF}_2$ ), le phosphate de strontium [ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ], etc.

Dans le cas de la présente invention, la proportion de  $\text{F}_2$  est limitée à un intervalle de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total des poudres de verre. Des compositions de verre comportant une teneur en fluor inférieure à 1 % en poids montrent un point de fusion trop élevé. Le fluor est nécessaire 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 inférieure à 1 % en poids, le fluor n'a pas d'effet marqué sur l'abaissement du point de fusion des verres. En une quantité inférieure à 1 % en poids, la réactivité des poudres tombe également. Lorsque le fluor ( $\text{F}_2$ ) est incorporé dans des compositions de verre en une quantité supérieure à 20 % en poids, par contre, la réactivité des poudres de verre tombe à nouveau de sorte que les ciments durcis résultants sont de propriétés physiques moindres. Les ciments sont également d'une solubilité accrue. Pour ces raisons, la teneur en fluor est limitée à une gamme de 1 à 20 % en poids. Les matières premières de fluor peuvent englober le fluorure de strontium ( $\text{SrF}_2$ ), le fluorure d'aluminium ( $\text{AlF}_3$ ), etc.

On peut utiliser des phosphates pour diminuer les points de fusion des verres, mais ils ne doivent pas être nécessairement

ajoutés à des compositions de verre. Il est à noter toutefois que les phosphates peuvent servir pour augmenter la durée de travail des pâtes de ciment. Pour cette raison, les phosphates peuvent de préférence être ajoutés à des compositions de verre en une certaine quantité de manière à améliorer la manipulation de mélange des pâtes de ciment. Toutefois, l'incorporation du phosphate en une quantité supérieure à 15 % en poids, calculée pour le  $P_2O_5$ , ne convient pas car la réaction de prise se développe trop lentement pour des ciments dentaires. De ce fait, la proportion du phosphate est limitée à un intervalle de 0 à 15 % en poids, calculé pour le  $P_2O_5$ . Les matières premières de  $P_2O_5$  peuvent englober, par exemple, le phosphate d'aluminium ( $AlPO_4$ ), le phosphate de strontium [ $Sr_3(PO_4)_2$ ], etc.

Comme signalé précédemment, les verres aluminosilicate de la présente invention contiennent du  $SiO_2$ , du  $Al_2O_3$ , du  $SrO$ , du  $F_2$  et du  $P_2O_5$  comme composants principaux, et ils sont pratiquement exempts à la fois d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions Be, Mg et Ba. Il doit toutefois être entendu qu'une limitation quelconque n'est pas imposée quant à d'autres éléments. Comme on l'a déjà mentionné, les proportions de  $SiO_2$ , de  $Al_2O_3$ , de  $SrO$ , de  $F_2$  et de  $P_2O_5$  influencent divers aspects, tels que la durée de travail, la durée initiale de prise, les propriétés physiques, telles que la solubilité, la translucidité et le poids spécifique. Les matières premières ou de départ de ces substances ne sont pas limitées aux matières mentionnées précédemment et elles peuvent être préalablement estimées et formulées sur la base de calculs. Ce qui est essentiel dans le cadre de la présente invention est que les composants critiques des verres se situent dans le cadre des conditions définies par la présente invention.

Les poudres de verre de la présente invention peuvent s'obtenir par fusion des matières de départ ou matières premières, refroidissement et pulvérisation d'une manière traditionnelle. A titre d'exemple, les matières de départ peuvent être pesées et mélangées ensemble, puis fondues à une température supérieure dépassant  $1000^\circ C$ , refroidies dans l'air et pulvérisées grâce à un broyeur à boulets,

etc. De façon plus particulièrement préférée, les poudres résultantes peuvent être amenées à passer par un tamis de manière à séparer les particules plus grosses. Habituellement, les poudres peuvent de préférence traverser un tamis à mailles de 0,177 mm, ou plus particulièrement un tamis à mailles de 0,125 mm.

5 Pour les acides utilisés en vue du traitement superficiel suivant 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, 10 etc. Pour le même besoin, on peut utiliser également des phosphates monobasiques ou dibasiques, qui sont des substances acides. Pour les fluorures utilisés en vue du traitement superficiel suivant la présente invention, on peut employer les fluorures décrits dans la demande de brevet japonais n° 60(1985)-206229. Si on traite en 15 surface les poudres de verre aluminosilicate exemptes d'ions de métaux alcalins et d'une partie des ions de métaux alcalino-terreux, telles que celles définies suivant la présente invention, par ces acides et/ou ces fluorures, non seulement les propriétés physiques sont améliorées mais en outre la coulabilité et la manipulation des pâtes 20 de ciment sont encore renforcées. De ce fait, lorsque les verres aluminosilicate décrits dans le cadre de la présente invention sont traités en surface par les acides et/ou les fluorures, les ciments dentaires d'ionomères de verre obtenus sont d'une performance nettement améliorée par rapport aux ciments dentaires connus. Pour 25 ce qui concerne les propriétés physiques, les fluorures sont préférés aux acides. Il est évident que les verres aluminosilicate peuvent être traités simultanément ou successivement par les acides et les fluorures. Le traitement superficiel peut être réalisé par un mélange mécanique grâce à un broyeur, etc. A titre de variante, les acides 30 ou les fluorures peuvent être dissous dans de l'eau distillée ou des solvants, pour les mélanger ensuite avec les poudres de verre, ce qui est suivi par leur séparation par séchage.

A titre d'acides polymères que l'on utilise en combinaison avec les poudres de verre de la présente invention, lorsqu'on 35 prépare des ionomères de verre dentaires, on peut utiliser les liquides

connus pour les ciments d'ionomères de verre. A titre d'exemple, on peut employer un acide polyacrylique, des copolymères d'acide acrylique, de l'acide polymaléique, etc. En outre, on peut également utiliser les liquides améliorés connus de prise ou durcissement.

5 A titre d'exemple, on préfère en particulier les liquides de prise contenant des acides carboxyliques polybasiques décrits dans la demande de brevet japonais mise à la disposition de public n° 52(1977)-101893. Ces acides polymères ou ces acides carboxyliques polybasiques peuvent être partiellement ou totalement réduits en poudres et mélangés  
10 avec les poudres de verre de la présente invention pour des raisons pratiques. Dans ce cas, aucun problème ne se présente, si le mélange est réalisé en présence d'une quantité convenable d'eau.

#### EXEMPLES

15 La présente invention sera expliquée encore de façon plus détaillée par les Exemples suivant l'invention et par des Exemples comparatifs.

#### Exemple 1

On mélange de façon suffisante dans un mortier, 25,6 g d'hydroxyde d'aluminium  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , 37,4 g de sable de silice  
20  $(\text{SiO}_2)$ , 2,1 g de carbonate de strontium  $(\text{SrCO}_3)$ , 11,0 g de fluorure d'aluminium  $(\text{AlF}_3)$  et 23,9 g de phosphate de strontium  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]$ . Après l'opération de mélange, le mélange est placé dans un creuset en porcelaine qui est ensuite mis dans un four électrique. Le four  
25 est amené à 1200°C et il est réglé de façon constante à cette température pendant 3 heures. Après refroidissement à l'air, le produit est pulvérisé dans un broyeur à boulets pendant 20 heures. Les poudres sont passées au tamis à mailles de 0,125 mm pour obtenir des poudres de ciment qui, d'après ce que l'on constate, ont un poids spécifique de 2,68 et une taille moyenne des particules de 3,4  $\mu\text{m}$ . Les poudres  
30 de ciment sont ensuite mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour les ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp et produit suivant la lot n° 120641), en une proportion de 1,8 g à 1,0 g pour la mesure des propriétés physiques. La durée initiale de prise, la résistance  
35 à l'écrasement et la vitesse de désintégration ont été mesurées

suivant la norme JIS T-6602 pour les ciments dentaires de phosphate de zinc. La durée de travail a été déterminée en mettant en contact l'extrémité d'une spatule avec la surface d'une pâte de ciment mélangée. La durée de désintégration, juste après le début de la prise, a été mesurée entre 10 minutes et 60 minutes après le début du mélange suivant la norme JIS T-6602. 10 minutes après le début du mélange, le ciment durci a été immergé dans de l'eau distillée et il en a été retiré après 60 minutes. Pour mesurer la coulabilité d'une pâte de ciment, une charge de 120 g a été appliquée à 0,5 ml de la pâte de ciment par la méthode de mesure de consistance standard suivant la norme JIS T-6602 et le diamètre (moyenne du diamètre long et du diamètre court) de la pâte de ciment ainsi étalée a été mesuré. Toutefois, c'était 1,5 minute après le début du mélange que la charge était appliquée à la pâte de ciment. De la sorte, la consistance mesurée, la durée de travail, le temps initial de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration et la vitesse de désagrégation juste après le début de la prise, étaient respectivement de 30 mm, de 2 minutes 55 secondes, de 5 minutes 15 secondes, de 1650  $\pm$  80 Kg/cm<sup>2</sup>, de 0,09 % et de 0,52 %. On trouvait ainsi que le ciment formait un excellent ciment de lutage dentaire.

#### Exemple 2

On a mélangé de façon suffisante dans un mortier, 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 l'opération de mélange, le mélange a été placé dans un creuset en platine que l'on a ensuite chauffé dans un four électrique. Après chauffage, le four a été maintenu constamment à une température intérieure de 1200°C pendant 3 heures. Après fusion, la masse fondue a été refroidie dans l'air, pulvérisée dans un broyeur à boulets pendant 25 heures, et ensuite passée au tamis de 0,125 mm pour obtenir des poudres de ciment qui, d'après ce que l'on a constaté, ont un poids spécifique de 2,77 et une taille moyenne des particules de 2,8  $\mu\text{m}$ . Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour des ciments d'ionomères

de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641) en une proportion de 1,8 g à 1,0 g. De la sorte, la consistance mesurée, le temps de travail, la durée initiale de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, que l'on a mesurés suivant les processus de l'Exemple 1, ont été respectivement de 31 mm, de 3 minutes 05 secondes, de 5 minutes 15 secondes, de  $1780 \pm 90$  Kg/cm<sup>2</sup>, de 0,07 % et de 0,42 %. On a constaté que le ciment constitue un excellent ciment de lutage dentaire.

#### Exemple 3

On a mélangé de façon suffisante dans un mortier 52,3 g de kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), 31,9 g de fluorure de strontium ( $SrF_2$ ), 8,3 g de phosphate d'aluminium ( $AlPO_4$ ) et 7,5 g de sable de silice ( $SiO_2$ ). Après l'opération de mélange, le mélange a été placé dans un creuset en platine, que l'on a ensuite chauffé dans un four électrique. Après chauffage, le four a été maintenu à une température intérieure constante de 1280°C pendant 3 heures. Après fusion, la masse fondue a été refroidie à l'air, pulvérisée dans un broyeur à boulets pendant 20 heures et ensuite passée au tamis de 0,125 mm pour obtenir des poudres de ciment qui, d'après ce qu'on a constaté, ont un poids spécifique de 2,87 et une taille moyenne des particules de 2,9 µm. Les poudres de ciment ont été ensuite mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour des ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641), en une proportion de 1,8 à 1,0 g. De la sorte, la consistance mesurée, le temps de travail, la durée initiale de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration, et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, que l'on a mesurés par les processus de l'Exemple 1, ont été respectivement de 30 mm, de 3 minutes 00 seconde, de 5 minutes 15 secondes, de  $1750 \pm 80$  Kg/cm<sup>2</sup>, de 0,08 % et de 0,45 %. On a ainsi constaté que le ciment formait un excellent ciment de lutage dentaire.



Exemple 4

On a mélangé de façon suffisante dans un mortier, 45,4 g de kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), 8,1 g de sable de silice ( $SiO_2$ ), 20,2 g d'oxyde de strontium ( $SrCO_3$ ), 8,8 g de fluorure de calcium ( $CaF_2$ ), 6,8 g de fluorure d'aluminium ( $AlF_3$ ) et 10,7 g de phosphate dicalcique ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ). Après l'opération de mélange, le mélange a été placé dans un creuset en porcelaine qui a été mis dans un four électrique. La température du four a été augmentée et a été réglée à une température constante de  $1150^\circ C$  pendant 5 heures. Après refroidissement à l'air, la masse fondue a été pulvérisée dans un broyeur à boulets pendant 20 heures, et ensuite passée au tamis de 0,125 mm pour obtenir des poudres de ciment qui, d'après ce que l'on a constaté, ont un poids spécifique de 2,61 et une taille moyenne des particules de 3,2  $\mu m$ . Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour des ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641), en une proportion de 1,8 g à 1,0 g. De la sorte, la consistance mesurée, la durée de travail, la durée initiale de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration, et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, que l'on a mesurés par les processus de l'Exemple 1, ont été respectivement de 29 mm, de 2 minutes 35 secondes, de 5 minutes 30 secondes, de  $2590 \pm 80$  Kg/cm<sup>2</sup>, de 0,12 % et de 0,65 %. On a ainsi constaté que le ciment formait un excellent ciment de lutage dentaire.

Exemples 5 à 8

On a mélangé 100 g des poudres de verre préparées dans chacun des Exemples 1 à 4, avec 100 g d'une solution aqueuse à 1 % d'hexafluorotitanate de potassium pour former une pâte qui a été ensuite traitée en surface par séchage dans un séchoir d'une température de  $120^\circ C$  en vue de l'évaporation de l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour les ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641, en une proportion de 1,9 g

1,0 g pour mesurer la consistance, la durée de travail, le temps initial de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, et ce suivant les processus de l'Exemple 1. Les résultats sont présentés

5 par le Tableau 1 et montrent que les ciments sont non seulement excellents à titre de ciments de lutage mais sont supérieurs en ce qui concerne la manipulabilité par rapport à ceux des Exemples 1 à 4, qui n'ont pas été soumis à un traitement superficiel quelconque.

TABLEAU I

Exemple No.	Consistance (mm)	Temps de travail (min. sec.)	Temps initial de prise (min. sec.)	Résistance à l'écrasement ( $\text{kg/cm}^2$ )	Vitesse de désintégration (%)	Vitesse de désintégration juste après le début de prise (%)
5	34	3 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	1960 $\pm$ 90	0, 07	0, 41
6	35	3 min. 35 sec.	5 min. 30 sec.	2020 $\pm$ 100	0, 06	0, 32
7	34	3 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	2010 $\pm$ 100	0, 06	0, 35
8	32	3 min. 05 sec.	5 min. 45 sec.	1820 $\pm$ 80	0, 10	0, 50
9	35	3 min. 35 sec.	5 min. 45 sec.	1920 $\pm$ 100	0, 09	0, 40
10	33	3 min. 10 sec.	6 min. 00 sec.	1750 $\pm$ 70	0, 13	0, 55

Exemples 9 et 10

On a mélangé 100 g des poudres de verre préparées dans chacun des Exemples 3 et 4 avec 100 g d'une solution aqueuse à 1 % de phosphate dihydrogéné d'aluminium  $[Al(H_2PO_4)_3]$ . Chacune des pâtes ainsi obtenues a été ensuite traitée en surface par séchage dans un séchoir d'une température de 120°C en vue d'une évaporation complète de l'humidité. Les poudres respectives ainsi obtenues ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour des ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641), en une proportion de 1,9 g à 1,0 g pour mesurer la consistance, la durée de travail, le temps initial de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration, et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, et ce par les processus de l'Exemple 1. Les résultats sont également présentés par le Tableau 1. On a constaté que les ciments forment d'excellents ciments de lutage dentaire.

Exemples 11 à 14

Les poudres de verre traitées en surface comme dans le cas des Exemples 5 à 8, ont été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour des ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type II (pour obturation) Liquid, vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 220641), en une proportion de 2,7 g à 1,0 g pour mesurer les propriétés physiques comme dans le cas de l'Exemple 1. Les résultats sont présentés par le Tableau 2. Il est à noter que la consistance a été déterminée sous une charge de 2,5 Kg.

En conséquence, les ciments obtenus dans le cadre de ces exemples sont excellents, d'après ce que l'on a constaté, à titre de ciments d'ionomères de verre pour obturation.

TABLEAU 2

Exemple No.	Consistance (mm)	Temps de travail (min. sec.)	Temps initial de prise (min. sec.)	Résistance à l'écrasement (kg/cm )	Vitesse de desintégration	
					(%)	juste après le début de prise (%)
11	31	3 min. 15 sec.	4 min. 00 sec.	2260±110	0,05	0,31
12	33	3 min. 25 sec.	4 min. 00 sec.	2370±120	0,04	0,22
13	32	3 min. 15 sec.	4 min. 00 sec.	2320±120	0,04	0,25
14	30	2 min. 50 sec.	4 min. 15 sec.	2100±110	0,08	0,36

Exemple Comparatif 1

On a mélangé de façon suffisante dans un mortier, 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 (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 l'opération de mélange, le mélange a été placé dans un creuset en porcelaine et a été fondu à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 3 heures dans un four électrique. Après fusion, la masse fondue a été refroidie dans l'air, pulvérisée dans un broyeur à boulets pendant 20 heures et ensuite passée par un tamis à 0,125 mm de maille pour obtenir des poudres de ciment. Les poudres de ciment ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour les ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641), en une proportion de 1,4 g à 1,0 g pour la mesure des propriétés physiques. La consistance, la durée de travail, le temps initial de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration, et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, que l'on a mesurés suivant les processus de l'Exemple 1, ont été respectivement de 27 mm, de 1 minute 30 secondes, de 5 minutes 30 secondes, de  $1350_{\pm 70}$  Kg/cm<sup>2</sup>, de 0,65 % et de 1,52 %. On a constaté que les produits des Exemples 1 à 8 sont supérieurs en ce qui concerne toutes les propriétés physiques à ceux de l'Exemple Comparatif 1 et qu'ils sont excellents à titre de ciments dentaires de lutage.

25

Exemple Comparatif 2

On a mélangé 100 g des poudres de verre de l'Exemple Comparatif 1 avec 100 g d'une solution aqueuse à 1 % d'hexafluorotitanate de potassium pour former une pâte qui a ensuite été traitée en surface par séchage dans un séchoir d'une température de  $120^\circ\text{C}$  en vue de l'évaporation de l'humidité. Les poudres ainsi obtenues ont ensuite été mélangées avec un liquide de prise disponible sur le marché pour les ciments d'ionomères de verre (Fuji Ionomer Type I Liquid vendu par G-C Dental Industrial Corp. et produit suivant le lot n° 120641), en une proportion de 1,5 g à 1,0 g. La consistance, la durée de travail, le temps initial de prise, la résistance à l'écrasement,

35

la vitesse de désintégration, et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, déterminés suivant les processus de l'Exemple 1, ont été respectivement de 28 mm, de 1 minute 45 secondes, de 6 minutes 00 seconde, de  $1470_{\pm 80}$  Kg/cm<sup>2</sup>, de 0,40 % et de 1,22 %.

5 On a constaté que les ciments dentaires de lutage suivant les Exemples 1 à 10 sont de propriétés physiques améliorées par rapport à ceux de l'Exemple Comparatif 2.

#### Exemple Comparatif 3

10 Des poudres de ciment et un liquide de prise, semblables à ceux utilisés suivant l'Exemple Comparatif 2, ont été utilisés et mélangés ensemble en une proportion de 2,2 g de poudres pour 1,0 g de liquide en vue d'obtenir la consistance voulue pour une obturation. Les propriétés physiques ont été déterminées comme dans le cas des Exemples 11 à 14.

15 La consistance, la durée de travail, le temps initial de prise, la résistance à l'écrasement, la vitesse de désintégration, et la vitesse de désintégration juste après le début de la prise, ont été respectivement de 30 mm, de 2 minutes 20 secondes, de 4 minutes 20 secondes, de  $1680_{\pm 100}$  kg/cm<sup>2</sup>, de 0,32 % et de 0,75 %. On croit

20 que les produits des Exemples 11 à 14 sont des ciments excellents pour une obturation dentaire et qui sont supérieurs, pour ce qui concerne toutes les propriétés physiques, à ceux de l'Exemple Comparatif 3.

#### Exemple Expérimental 1

25 La pâte de ciment mélangée des Exemples 1 à 10 et de l'Exemple Comparatif 1, a été durcie jusqu'à une épaisseur de 1 mm, tandis que les dents étaient découpées à une épaisseur de 1 mm. On a pris des roentgénographies des échantillons avec un dispositif roentgénographique pour besoins dentaires en vue de

30 les comparer en ce qui concerne la radio-opacité. On a constaté que les produits des Exemples 1 à 10 montraient une radio-opacité plus forte que l'émail des dents, tandis que le produit de l'Exemple Comparatif 1 ne montrait pas de radio-opacité du tout.

### REVENDEICATIONS

1. Poudre de verre fluor-aluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomères de verre, caractérisée en ce qu'elle a un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une taille moyenne des particules de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , en ce qu'elle contient, parmi ses composants, 20 à 50 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , 20 à 40 % en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 à 40 % en poids de  $\text{SrO}$ , 1 à 20 % en poids de  $\text{F}_2$ , et 0 à 15 % en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et en ce qu'elle est pratiquement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions Be, Mg et Ba.

2. Poudre de verre fluor-aluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomères de verre, caractérisée en ce qu'elle a un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une taille moyenne des particules de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , en ce qu'elle contient, parmi ses composants, 20 à 50 % de  $\text{SiO}_2$ , 20 à 40 % en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 à 40 % en poids de  $\text{SrO}$ , 1 à 20 % en poids de  $\text{F}_2$ , et 0 à 15 % en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et en ce qu'elle est pratiquement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions Be, Mg, Ca et Ba.

3. Poudre de verre fluor-aluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomères de verre, caractérisée en ce qu'elle présente un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une taille moyenne des particules de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , en ce qu'elle contient, parmi ses composants, 20 à 50 % de  $\text{SiO}_2$ , 20 à 40 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 à 40 % en poids de  $\text{SrO}$ , 1 à 20 % de  $\text{F}_2$  et 0 à 15 % en poids  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et en ce qu'elle est pratiquement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions Be, Mg et Ba, 100 parties en poids de cette poudre de verre étant traitées en surface par 0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou d'un fluorure.

4. Poudre de verre fluor-aluminosilicate pour ciments dentaires d'ionomères de verre, caractérisée en ce qu'elle présente un poids spécifique de 2,4 à 3,5 et une taille moyenne des particules de 0,02 à 10  $\mu\text{m}$ , en ce qu'elle contient, parmi ses composants, 20



à 50 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , 20 à 40 % en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 à 40 % en poids de  $\text{SrO}$ , 1 à 20 % en poids de  $\text{F}_2$  et 0 à 15 % en poids de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sur la base des oxydes convertis, et en ce qu'elle est pratiquement exempte d'ions de métaux alcalins, tels que les ions Li, Na, K, Rb et Cs, et d'ions de métaux alcalino-terreux, tels que les ions Be, Mg, Ca et Ba, 100 parties en poids des poudres de verre étant traitées en surface par 0,01 à 5 parties en poids d'un acide et/ou d'un fluorure.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 8800174  
BO 1094

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
P, X	EP-A-0 241 277 (DENTSPLY INTERNATIONAL) * Revendications; colonne 2, lignes 5-17, 38-54 *	1-4	C 03 C 3/112 C 03 C 3/062 A 61 K 6/083
Y	FR-A-2 253 497 (PENWALT CORP.) * Revendications *	1	
Y	US-A-3 756 838 (G.H. BEALL) * Revendications *	1	
X, Y	BE-A- 905 423 (G.C. SHIKA KOGYO K.K.) * Revendications *	1-4	
A	EP-A-0 023 013 (ESPE) * Revendications *	3, 4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 03 C A 61 K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30-01-1990		BOURTRUCHE J. P. E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (F0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BE 8800174  
BO 1094**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/02/90  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0241277	14-10-87	GB-A- 2190372	18-11-87
		AU-A- 7111887	15-10-87
		JP-A- 63182238	27-07-88
		US-A- 4814362	21-03-89
FR-A- 2253497	04-07-75	US-A- 3971754	27-07-76
		BE-A- 822884	01-04-75
		CA-A- 1037703	05-09-78
		DE-A- 2458380	12-06-75
		GB-A- 1477160	22-06-77
		JP-A- 50090650	19-07-75
		NL-A- 7414857	12-06-75
US-A- 3756838	04-09-73	BE-A- 784067	27-11-72
		CA-A- 965110	25-03-75
		DE-A- 2224990	07-12-72
		FR-A, B 2139959	12-01-73
		GB-A- 1365435	04-09-74
		NL-A- 7207148	30-11-72
BE-A- 905423	31-12-86	JP-A- 62067008	26-03-87
		AU-B- 587864	31-08-89
		DE-A, C 3628822	02-04-87
		FR-A- 2587620	27-03-87
		GB-A, B 2180833	08-04-87
		SE-A- 8603966	21-03-87
EP-A- 0023013	28-01-81	DE-A- 2929121	12-02-81
		AT-T- 1336	15-07-82
		AU-B- 534012	22-12-83
		AU-A- 6061180	22-01-81
		CA-A- 1156679	08-11-83
		JP-A- 56017943	20-02-81
		JP-A- 59010872	20-01-84
		US-A- 4376835	15-03-83