



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 668 551 A5

 ⑤① Int. Cl.⁴: A 61 K 6/02  
 C 04 B 7/34  
 C 04 B 26/06
**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑲ Numéro de la demande: 1246/86

⑳ Date de dépôt: 27.03.1986

⑳ Priorité(s): 05.04.1985 JP 60-71063

㉔ Brevet délivré le: 13.01.1989

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 13.01.1989
 ㉗ Titulaire(s):  
 G-C Dental Industrial Corp., Itabashi-ku/Tokyo  
 (JP)  
 Haruyuki Kawahara, Moriguchi-shi/Osaka-fu  
 (JP)

 ㉘ Inventeur(s):  
 Kawahara, Haruyuki, Moriguchi-shi/Osaka-fu  
 (JP)  
 Takeda, Shoji, Ibaraki-shi/Osaka-fu (JP)  
 Oshima, Hiroshi, Sakai-shi/Osaka-fu (JP)  
 Tomioka, Kentaro, Chofu-shi/Tokyo (JP)  
 Akahane, Shoji, Higashikurume-shi/Tokyo (JP)  
 Yoshii, Eiichi, Itabashi-ku/Tokyo (JP)  
 Hirota, Kazuo, Ohta-ku/Tokyo (JP)

 ㉙ Mandataire:  
 Pierre Ardin & Cie, Genève
⑤④ **Compositions pour ciment dentaire à l'aluminate.**

⑤⑦ La composition pour ciment dentaire comprend une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant de 20 à 70 % en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins de 80 % en poids d'oxyde d'aluminium, ladite poudre étant revêtue sur sa surface d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70 % en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

## REVENDEICATIONS

1. Composition pour ciment dentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium, ladite poudre étant revêtue sur sa surface d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdites compositions A et/ou B contiennent un milieu contrastant aux rayons X.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'une solution aqueuse contenant ladite substance à haut poids moléculaire soluble dans l'eau, dans ladite composition B, présente une viscosité de  $5 \times 10^{-3}$  à  $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la substance à haut poids moléculaire soluble dans l'eau, dans ladite composition B, est au moins une substance choisie dans le groupe comprenant la polyvinyl pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, le polyacrylate de sodium et le polyméthacrylate de sodium.

## DESCRIPTION

L'invention se rapporte à une composition pour ciment dentaire à l'aluminate et, en particulier, à une composition dentaire convenant au mieux pour le coiffage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités et des canaux radiculaires. L'invention concerne plus particulièrement une composition pour ciment dentaire à l'aluminate comprenant une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant plus de 20 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium, ladite poudre étant revêtue sur sa surface d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau.

Les ciments dentaires sont des produits couramment utilisés dans de vastes domaines de l'art dentaire. Ils sont utilisés par exemple comme agents de prise pour les appareils prothétiques et orthodontiques, pour l'obturation dans la restauration de cavités atteintes par des caries, pour les revêtements, les fonds de cavités, le coiffage pulpaire, la recharge, l'obturation des canaux radiculaires, etc. Parmi les ciments dentaires, le ciment au phosphate de zinc, le ciment au polycarboxylate, le ciment ionomère de verre, etc., présentent des propriétés physiques relativement bonnes. Toutefois, la prise pour ces ciments se fait à la suite d'une réaction entre des acides et des bases. Du fait que des acides sont utilisés dans ces systèmes, ils ne peuvent être utilisés à proximité de la pulpe dentaire vivante, en raison de l'action irritante exercée par ces acides. Actuellement, des ciments à l'oxyde de zinc-eugéol, à l'hydroxyde de calcium, etc., sont utilisés comme produits pour le coiffage pulpaire en des régions voisines de la pulpe dentaire. En particulier, le ciment à l'hydroxyde de calcium est utilisé comme produit pour le coiffage pulpaire direct. Ces ciments étant présumés présenter un effet pharmaceutique, ils peuvent être utilisés sans inquiétude à divers degrés comme produits pour le coiffage pulpaire. Un problème se présente toutefois du fait qu'ils possèdent des propriétés physiques, telles qu'une faible résistance à l'écrasement et une solubilité élevée, qui sont insuffisantes pour le produit de base. Lorsque le ciment à l'hydroxyde de calcium est utilisé comme produit de revêtement, par exemple dans une cavité très profonde, il est nécessaire de préparer une base dite «base de ciment» avec un ciment ionomère de verre, un ciment au phos-

phate de zinc et un ciment au polycarboxylate, chacune de ces bases ayant une résistance à l'écrasement relativement élevée par suite de sa faible résistance, ce qui entraîne une manipulation compliquée.

L'hydroxyde de calcium de type courant est préparé par réticulation de l'hydroxyde de calcium avec l'ester de l'acide salicylique. Bien que ce produit présente une faible résistance, il possède la propriété de durcir dans une certaine mesure. Toutefois, ce produit présente, sous sa forme pâteuse, des propriétés hydrophobes si prononcées qu'il manque d'affinité vis-à-vis des dents. Cela entraîne des problèmes liés à l'interface dudit produit avec les dents.

A la suite d'études approfondies, entreprises sur une large échelle, sur les ciments pour coiffage pulpaire présentant de tels problèmes, on a trouvé que ces derniers étaient résolus de façon inattendue, grâce à une composition pour ciment dentaire comprenant une composition A et une composition B, ladite composition A comprenant: a) 100 parties en poids d'une poudre contenant de 20 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium, ladite poudre étant revêtue sur sa surface d'une substance de haut poids moléculaire, soluble dans l'eau, et b) 2 à 70 parties en poids d'une poudre d'hydroxyde de calcium, et ladite composition B comprenant une solution aqueuse contenant de 0,01 à 70% en poids d'une substance de haut poids moléculaire, soluble dans l'eau.

La composition selon l'invention présente une résistance à l'écrasement bien plus élevée et une plus faible solubilité, comparativement au ciment à l'hydroxyde de calcium conventionnel utilisé comme produit de coiffage pulpaire et comme produit de revêtement. En raison de sa résistance à l'écrasement particulièrement élevée, la composition de la présente invention permet d'appliquer un coiffage pulpaire, un revêtement et un fond de cavité avec le même produit et rend la manipulation si facile que la durée requise pour le traitement se trouve réduite. Une bouillie pâteuse homogénéisée, obtenue à partir de la composition selon l'invention, présente en outre une aptitude à l'écoulement appropriée et d'excellentes propriétés de manipulation. De plus, les propriétés hydrophiles de la composition selon l'invention procurent comme autre avantage une étroite adhérence à la dentine, en raison de son excellente affinité. En même temps, la composition de l'invention présente l'avantage supplémentaire d'avoir une très bonne aptitude à la conservation, cela bien que la poudre soit basique. Par ailleurs, la poudre appliquée avec une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau peut prolonger le temps de manipulation sans retarder la prise ou le durcissement initial, améliorant ainsi les propriétés de durcissement.

D'autre part, du fait que la composition de l'invention renferme en outre un milieu contrastant aux rayons X, cette composition est utilisée pour des diagnostics postopératoires et est cliniquement très efficace. La «poudre contenant plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et étant revêtue sur sa surface d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau» peut être préparée selon divers procédés. Par exemple, une substance contenant du calcium, telle que le carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium ou l'oxyde de calcium, est amenée à réagir avec une substance contenant de l'aluminium, telle que l'hydroxyde d'aluminium, l'oxyde d'aluminium ou le carbonate d'aluminium, à des températures élevées. Après frittage ou fusion, le produit de la réaction est refroidi et réduit en une poudre, qui est elle-même revêtue d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau. Ce procédé permet d'obtenir la poudre telle que définie précédemment. Le frittage ou la fusion peut se faire suivant la technique connue et, facultativement, en utilisant une quantité appropriée d'agents auxiliaires. Suivant les conditions appliquées, le calcium et l'aluminium dans ladite poudre forment des composés d'aluminate, tels que  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc., en plus de CaO et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est bien entendu que des quantités appropriées d'autres oxydes, fluorures, chlorures, sulfates, phosphates, carbonates et analogues peuvent être ajoutées

sans difficulté durant le frittage ou la fusion. Les adjuvants utilisés peuvent comprendre des oxydes, tels que l'oxyde de strontium, l'oxyde de magnésium, la silice, l'oxyde de fer (II) ou l'oxyde d'yttrium, ainsi que des fluorures, des chlorures, des sulfates et des phosphates de calcium, de strontium, de sodium, de potassium et d'aluminium. En d'autres termes, il n'y a pas de limite particulière imposée à cette poudre, excepté qu'elle contient plus de 20% en poids à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30% en poids à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium. La proportion d'oxyde de calcium dans ladite poudre se situe de préférence dans un intervalle compris entre plus de 20% en poids et 70% en poids, par rapport au poids total. Une préférence particulière sera donnée à un intervalle compris entre 25% en poids et 50% en poids. Lorsque la quantité d'oxyde de calcium est inférieure à 20%, la réaction de durcissement s'effectue trop lentement. D'autre part, lorsque cette quantité est supérieure à 70%, le durcissement de la pâte de ciment est trop rapide pour réduire le temps de manipulation dans une mesure extrême et, en même temps, pour diminuer sa résistance. La proportion d'oxyde d'aluminium dans ladite poudre se situe de préférence dans un intervalle compris entre 30% en poids et moins de 80% en poids, par rapport au poids total, une préférence plus particulière étant toutefois donnée à un intervalle de 50% en poids à 75% en poids. Lorsque la quantité d'oxyde d'aluminium est inférieure à 30%, on observe une diminution de la résistance du produit durci en ciment. D'autre part, lorsque cette quantité est supérieure à 80% en poids, la réaction de durcissement de la pâte de ciment mélangée est trop lente et sans intérêt pratique. Bien que la poudre frittée à une telle température élevée puisse être utilisée comme telle pour obtenir un produit durci résistant, elle est néanmoins facilement affectée par l'humidité atmosphérique et le dioxyde de carbone dû à la forte basicité de cette poudre. Un problème se pose donc en ce qui concerne la conservation de cette poudre pendant une longue période. Conformément à l'invention, le revêtement de la surface de la poudre, par une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, contribue dans une large mesure à améliorer sa capacité de conservation. Le revêtement de la surface de la poudre, par une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, contribue en outre à améliorer ses propriétés de durcissement. En d'autres termes, il devient possible de prolonger le temps de manipulation sans retarder le temps de prise initiale. De telles substances de haut poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent comprendre l'acide polyacrylique, le polyacrylate de sodium, la polyéthylène imine, l'alcool polyvinylique, le polyéthylène glycol, l'oxyde de polyéthylène, la polyvinyl pyrrolidone, la carboxyméthyl cellulose, la méthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose, l'acétate et phthalate de cellulose, l'alginate de sodium (ou de potassium), la gomme arabique, etc. Parmi ces composés, la préférence sera donnée à la polyvinyl pyrrolidone, au polyacrylate de sodium et à l'hydroxypropyl cellulose. Ces substances de haut poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent être déposées sur la surface de la poudre suivant un procédé conventionnel. Par exemple, une telle substance peut être incorporée dans un broyeur à billes pendant qu'en même temps la poudre est réduite en vue de déposer cette substance sur la surface de la poudre. En variante, une telle substance peut être fondue ou mise en suspension dans un solvant, tel qu'un alcool, l'acétone ou l'eau, et la solution obtenue est mélangée avec une masse pulvérulente contenant de l'aluminate de calcium, après quoi le solvant est éliminé par séchage, etc. La poudre d'hydroxyde de calcium, avec le milieu contrastant aux rayons X contenu dans la composition A, peut être revêtue partiellement ou en totalité par la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau. Il est alors possible de revêtir la poudre d'hydroxyde de calcium et le milieu contrastant aux rayons X par la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, conjointement avec la poudre contenant l'aluminate de calcium, ou indépendamment de cette poudre. La substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, utilisée pour le revêtement, peut présenter un poids moléculaire de 1000 à 1 000 000; un poids moléculaire préféré se situera toutefois dans un intervalle de 1000 à 100 000. Dans le cas

d'un trop grand poids moléculaire, la poudre ne peut être uniformément enrobée. Dans le cas d'un trop faible poids moléculaire, un autre inconvénient se présente, selon lequel, à moins d'utiliser une grande quantité de matière d'enrobage, on n'obtient aucun effet remarquable, de sorte que les propriétés physiques, telles que la résistance à l'écrasement, sont altérées. D'une manière suffisante, la proportion de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau ne pourra être habituellement supérieure à 5% en poids, par rapport au poids total de la masse pulvérulente à enrober, mais se situera de préférence dans un intervalle compris entre 0,05 et 2% en poids.

Aucune limitation critique n'est imposée en ce qui concerne les milieux contrastant aux rayons X utilisés dans l'invention. Toutefois, étant donné que le degré d'absorption des rayons X est d'autant plus élevé que le nombre atomique est plus grand, on utilise habituellement une substance de nombre atomique relativement grand et de faible toxicité. On peut utiliser par exemple des poudres de métaux, des poudres d'alliage, des oxydes tels que l'oxyde d'yttrium et des oxydes de zinc, des sels tels que le sulfate de baryum, le tungstate de calcium et l'oxycarbonate de bismuth, l'iodure de sodium, l'iodoforme, etc. Habituellement, ces milieux contrastant aux rayons X sont contenus dans la composition A pour l'emploi, du fait qu'ils sont souvent insolubles dans l'eau. Toutefois, dans certains cas, ils peuvent être incorporés à la composition B. Qu'ils soient ou non solubles dans l'eau, ils peuvent être mis en suspension dans la composition B pour l'emploi. Facultativement, les milieux contrastant aux rayons X peuvent être mélangés avec la «poudre contenant plus de 20 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium» lorsqu'elle est préparée par frittage ou fusion, après quoi on procède à un frittage ou à une fusion. Dans ce cas, les propriétés contrastantes sont conférées à la «poudre contenant plus de 20 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins de 80% en poids d'oxyde d'aluminium».

Les compositions de l'invention, exemptes de milieu contrastant aux rayons X, sont également utilisables eu égard à leurs propriétés physiques. A vrai dire, les propriétés physiques du ciment durci ne sont en aucune façon plus faibles en présence de milieux contrastant aux rayons X qu'en l'absence de tels milieux. Toutefois, lorsque les dentistes utilisent les compositions de l'invention pour des usages réellement cliniques, c'est-à-dire pour le coiffage pulpaire, le revêtement, l'obturation des fonds de cavités ou des canaux radiculaires, les propriétés contrastantes conférées au produit facilitent le diagnostic postopératoire et constituent l'une des exigences que doit avoir ledit produit. De préférence, les milieux contrastant aux rayons X sont présents dans la composition de l'invention en une quantité de 10 à 50% en poids par rapport au poids total de cette composition. A une quantité inférieure à 10%, on observe un effet contrastant réduit ou limité, tandis qu'à une quantité supérieure à 50%, on observe une chute des propriétés physiques. Un intervalle de 10 à 40% en poids sera habituellement préféré. Il est bien entendu que les compositions de l'invention peuvent également être utilisées comme produits pour l'obturation des canaux radiculaires en raison de leur bonne affinité pour les tissus vivants; elles peuvent toutefois contenir 50% ou plus du milieu contrastant, du fait de la nécessité d'avoir une résistance à l'écrasement élevée.

Aucune limitation critique n'est imposée à la granulométrie de la poudre d'hydroxyde de calcium utilisée. Il sera toutefois préférable, pour l'usage courant, que cette poudre passe à travers un tamis de 80 mesh (largeur de maille: 0,177 mm) et, plus avantageusement, à travers un tamis de 120 mesh (largeur de maille: 0,125 mm). L'hydroxyde de calcium exerce un effet pharmaceutique et est connu comme favorisant la croissance de la dentine secondaire. Lorsqu'il est utilisé conjointement avec le produit de coiffage pulpaire selon l'invention, des effets similaires sont escomptés. L'incorporation d'hydroxyde de calcium entraîne en outre une amélioration de la résistance à l'écrasement de la masse de ciment durci. De préférence, la quantité d'hydroxyde de calcium contenu dans la composition A est de 2 à 70 parties en poids pour 100 parties en poids de la «poudre contenant plus de 20 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 30 à moins

de 80% en poids d'oxyde d'aluminium et revêtue sur sa surface d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau». A une quantité inférieure à 2 parties en poids, l'hydroxyde de calcium ne produit pas son propre effet, tandis qu'à une quantité supérieure à 70 parties en poids, on observe un retard dans la solidification ou le durcissement avec, comme conséquence, une diminution de la résistance à l'écrasement.

La composition A, dans la composition de la présente invention, présente des propriétés hydrauliques et forme une masse durcie après avoir été mélangée à l'eau. On peut donc utiliser la composition de l'invention de façon satisfaisante uniquement par simple mélange avec de l'eau. Il y a toutefois lieu de noter que la résistance de la masse durcie est accrue par incorporation d'une substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau dans la composition B. En particulier, des améliorations sont obtenues dans la résistance à la traction. De plus, un retard dans le durcissement procure davantage de temps pour la manipulation. Comme dans le cas de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau pour le revêtement de la composition A, diverses substances de haut poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent être utilisées pour la composition B. Parmi celles-ci, la polyvinyl pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, le polyacrylate de sodium et le polyxyméthacrylate de sodium sont particulièrement préférés. Le poids moléculaire de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau utilisée est compris de préférence entre 1000 et 1 000 000 et, plus avantageusement, entre 1000 et 100 000. Un trop grand poids moléculaire inhibe les réactions d'hydratation et de durcissement entre la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau et la poudre de ciment, réduit l'avantage des propriétés de durcissement initial, de sorte que la réaction de durcissement est ralentie et risque d'entraîner une diminution sensible de la résistance. Un poids moléculaire inférieur à 1000 ne contribue en rien à améliorer la résistance à l'écrasement. La proportion de la substance de haut poids moléculaire soluble dans l'eau, contenue dans la composition B, peut être convenablement choisie dans un intervalle de 0,01 à 70% en poids, suivant le poids moléculaire de ladite substance.

La viscosité de la composition B est de préférence comprise entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (5 et 5000 cP). Toutefois, un intervalle de viscosité plus avantageux est compris entre  $1 \times 10^{-2}$  et  $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (10 et 2000 cP).

Aucune limitation particulière n'est imposée en ce qui concerne le rapport poudre/liquide des compositions A/B. Bien qu'elle puisse être choisie en fonction de l'usage clinique, la composition A pourra être habituellement utilisée à raison de 1,5 à 5,0 g pour 1 g de la composition B.

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux exemples ci-après, donnés sans aucun caractère limitatif.

#### Exemple 1:

200 g d'hydroxyde d'aluminium et 100 g de carbonate de calcium sont soigneusement mélangés dans un mortier en porcelaine, puis le mélange résultant est chargé dans un creuset en platine et fritté à 1350°C pendant 12 heures au four électrique. Après frittage, la masse frittée est mise à refroidir à l'air, pulvérisée pendant 2 heures dans un broyeur à billes, puis passée au tamis de 120 mesh (largeur de maille: 0,125 mm), de manière à obtenir une poudre d'aluminate de calcium. 100 g de cette poudre sont soigneusement mélangés avec 20 g d'hydroxyde de calcium de qualité «réactif» supérieure. 20 g d'une solution éthanolique à 3% de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire 40 000) sont ajoutés lentement, goutte à goutte, au mélange résultant, tout en poursuivant l'agitation. La poudre imprégnée de la solution éthanolique est répandue sur une capsule d'évaporation et est séchée dans un sécheur de vapeur à 110°C pendant 2 heures. On prépare ainsi par ce procédé une composition A.

D'autre part, on prépare, en tant que composition B, une solution aqueuse à 10% de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire 40 000).

Les compositions A et B ainsi obtenues sont mélangées pendant 30 secondes dans les proportions de 2,0 g à 1,0 g. La poudre (com-

position A) est donc divisée en deux parties. Après avoir mélangé une partie avec la solution aqueuse de la composition B pendant 15 secondes, l'autre partie est ajoutée au mélange résultant en vue d'être mélangée encore 15 secondes. La durée totale du mélange est donc de 30 secondes. Conformément à la norme JIS T 6602 relative au ciment dentaire au phosphate de zinc, on mesure la consistance du ciment ainsi obtenu, 1 minute après le début du mélange, dans un local à une température constante de  $23,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$  et d'une humidité de  $50 \pm 2\%$ , ainsi que le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement au bout d'une journée. A la suite de cet essai, on a trouvé que le ciment présentait une consistance de 28 mm, un temps de prise initiale exactement de 4 minutes et une résistance à l'écrasement, au bout d'une journée, de  $710 \pm 40 \text{ kg/cm}^2$ . Cela permet de conclure que le ciment de cet exemple est excellent en tant que ciment pour le coiffage pulpaire, le revêtement et les fonds de cavités.

#### Exemple 2:

En procédant de la même façon que dans l'exemple 1, on prépare une poudre d'aluminate de calcium passant au tamis de 120 mesh (largeur de maille: 0,125 mm). Indépendamment de cela, on dissout 5 g d'hydroxypropylméthyl cellulose dans 100 cc d'un mélange de solvant à 50% de méthanol et 50% de chlorure de méthylène. Tout en mélangeant soigneusement, on verse lentement, goutte à goutte, dans 100 g de la poudre d'aluminate de calcium, 20 g de la solution résultante en vue d'effectuer le traitement de surface. La poudre d'aluminate de calcium ainsi traitée en surface est séchée à 110°C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur. Après séchage, 100 g de ladite poudre sont mélangés soigneusement avec 25 g d'hydroxyde de calcium pour préparer une composition A. Une composition B est préparée selon un procédé identique à celui de l'exemple 1.

Les compositions A et B sont mélangées dans les proportions de 2,0 g à 1,0 g de la même manière que dans l'exemple 1. En ce qui concerne ses propriétés physiques, le ciment résultant présente une consistance de 41 mm, une résistance à l'écrasement de  $680 \pm 30 \text{ kg/cm}^2$  et un temps de prise initiale de 4 minutes 15 secondes. Cela permet de conclure que le ciment de cet exemple présente des qualités excellentes, encore jamais obtenues, pour le coiffage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

#### Exemple 3:

100 g d'hydroxyde d'aluminium sont soigneusement mélangés avec 77 g de carbonate de calcium dans un mortier en porcelaine, puis le mélange résultant est chargé dans un creuset en platine et fritté à 1400°C pendant 10 heures au four électrique. Après frittage, le produit fritté est mis à refroidir à l'air, pulvérisé au mortier et passé au tamis de 150 mesh (largeur de maille: 0,105 mm) en vue de préparer un échantillon. 3 g de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire 40 000) sont complètement dissous dans 97 g de méthanol, tout en agitant. 10 g d'une solution méthanolique de polyvinyl pyrrolidone sont ajoutés lentement, goutte à goutte, à 50 g de ladite poudre, tout en mélangeant amplement dans un mortier. La poudre imprégnée de la solution alcoolique est répandue sur une capsule d'évaporation et est séchée à 110°C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur pour séparer le méthanol par évaporation. 15 g de sulfate de baryum, de qualité «réactif», et 5 g d'hydroxyde de calcium, également de qualité «réactif», sont mélangés complètement avec 30 g de la poudre ainsi obtenue de manière à préparer une composition A. D'autre part, 8 g de polyacrylate de sodium (poids moléculaire 20 000) sont dissous dans 92 g d'eau pure pour préparer une composition B. Les compositions A et B ainsi obtenues sont mélangées dans les proportions de 2,5 g à 1,0 g. Le mélange et la détermination sont effectués selon un processus identique à celui de l'exemple 1. Le ciment obtenu présente les propriétés physiques suivantes: temps de prise initiale de 3 minutes 30 secondes, consistance de 40 mm et résistance à l'écrasement de  $620 \pm 15 \text{ kg/cm}^2$ . Cela permet de conclure que le ciment de cet exemple présente des qualités encore jamais obtenues pour le coiffage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

**Exemple 4 :**

On utilise, dans l'exemple 3, 100 g d'oxyde d'aluminium à la place de 100 g d'hydroxyde d'aluminium de manière à préparer un échantillon conforme à l'exemple 1. On détermine les propriétés physiques de cet exemple. On a trouvé que l'échantillon obtenu présentait une consistance de 38 mm, un temps de prise initiale de 4,0 minutes et une résistance à l'écrasement de  $650 \pm 25$  kg/cm<sup>2</sup>. Cela permet de conclure que le ciment de cet exemple présente des qualités encore jamais obtenues pour le coffrage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

**Exemples 5 et 6 :**

Dans les exemples 3 et 4, on dissout 3 g de polyvinyl pyrrolidone (poids moléculaire 40 000) dans 97 g de méthanol. Dans ces exemples, 5 g d'hydroxypropyl cellulose (poids moléculaire 40 000) sont dissous dans 95 g d'éthanol de manière à préparer des échantillons conformes à l'exemple 1, lesquels présentent le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement indiqués ci-après.

	Temps de prise initiale	Résistance à l'écrasement
Exemple 5	3 minutes 30 secondes	$625 \pm 15$ kg/cm <sup>2</sup>
Exemple 6	4 minutes 00 seconde	$660 \pm 20$ kg/cm <sup>2</sup>

**Exemples 7 à 9 :**

La quantité de carbonate de calcium est de 77 g dans l'exemple 3, mais on la fait varier, dans ces exemples, de façon qu'elle prenne les valeurs de 30 g, 50 g et 113 g. Les échantillons sont préparés suivant un processus identique à celui de l'exemple 1 et présentent les propriétés physiques suivantes.

	Temps de prise initiale	Résistance à l'écrasement
Exemple 7	4 minutes 30 secondes	$670 \pm 30$ kg/cm <sup>2</sup>
Exemple 8	4 minutes 00 seconde	$650 \pm 30$ kg/cm <sup>2</sup>
Exemple 9	3 minutes 00 seconde	$600 \pm 25$ kg/cm <sup>2</sup>

**Exemples 10 à 12 :**

Dans l'exemple 3, la composition B est préparée en dissolvant 8 g de polyacrylate de sodium (poids moléculaire 20 000) dans 92 g d'eau pure. Dans ces exemples, les modifications suivantes sont toutefois apportées à la composition B.

Exemple 10	Polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 7000)	15 g
	Eau pure	85 g
Exemple 11	Polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 7000)	10 g
	Polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 1 000 000)	1 g
	Eau pure	89 g
Exemple 12	Polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 50 000)	1 g
	Polyacrylate de sodium (poids moléculaire: 70 000)	2 g
	Eau pure	97 g

On détermine les propriétés physiques des produits mélangés obtenus en utilisant la même composition A et les compositions B précitées. Les résultats sont les suivants :

	Temps de prise initiale	Résistance à l'écrasement
Exemple 10	3 minutes 30 secondes	$640 \pm 15$ kg/cm <sup>2</sup>
Exemple 11	4 minutes 00 seconde	$670 \pm 30$ kg/cm <sup>2</sup>
Exemple 12	4 minutes 00 seconde	$610 \pm 20$ kg/cm <sup>2</sup>

**Exemple 13 :**

100 g d'oxyde d'aluminium et 80 g de carbonate de calcium sont mélangés soigneusement dans un mortier de porcelaine et le mélange résultant est chargé dans un creuset en platine, lequel est lui-même

placé dans un four électrique pendant 2 heures pour calcination. Après pulvérisation, la masse pulvérisée est frittée pendant 5 heures dans un four électrique maintenu à 1300° C. Après frittage, le produit fritté est mis à refroidir à l'air, repulvérisé au mortier et passé au tamis de 150 mesh (largeur de maille: 0,105 mm) en vue de préparer un échantillon. 3 g d'hydroxypropyl cellulose (poids moléculaire 40 000) sont complètement dissous dans 97 g d'éthanol, tout en agitant. 10 g d'une solution éthanolique d'hydroxypropyl cellulose sont ajoutés goutte à goutte à 50 g de la poudre de ciment précitée, dans un mortier, tout en maintenant une agitation suffisante. D'autre part, 12 g de la même solution éthanolique d'hydroxypropyl cellulose sont soigneusement mélangés avec 50 g de poudre d'hydroxyde de calcium. Les poudres de ciment et d'hydroxyde de calcium imprégnées d'alcool sont répandues séparément dans des capsules d'évaporation et sont séchées dans un sécheur de vapeur à 110° C pendant 2 heures afin d'évaporer complètement l'éthanol. 10 g et 65 g de l'hydroxyde de calcium et de la poudre de ciment ainsi obtenue sont soigneusement mélangés avec 25 g de sulfate de baryum de manière à préparer une composition A. D'autre part, 10 g de polyacrylate de sodium (poids moléculaire 15 000) sont dissous dans 90 g d'eau pour préparer une composition B. Les compositions A et B obtenues sont mélangées dans les proportions A/B de 3 à 1 g. Le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement sont mesurés conformément à l'exemple 1. Temps de prise initiale: 3 minutes 30 secondes. Résistance à l'écrasement:  $690 \pm 30$  kg/cm<sup>2</sup>.

**Exemple 14 :**

Du sulfate de baryum est également traité par la solution éthanolique d'hydroxypropyl cellulose de l'exemple 13. A cet effet, 10 g de la solution éthanolique sont ajoutés lentement à 50 g de sulfate de baryum, après quoi on mélange soigneusement. Le produit mélangé est ensuite séché à 110° C pendant 2 heures dans un sécheur de vapeur en vue d'évaporer totalement l'éthanol. Pour le reste du mode opératoire, on répète l'exemple 13 pour préparer un échantillon dont on détermine les propriétés physiques. Les compositions A et B ainsi obtenues sont mélangées dans les proportions A/B de 3,2 à 1,0 g. Temps de prise initiale: 3 minutes 30 secondes. Résistance à l'écrasement:  $680 \pm 30$  kg/cm<sup>2</sup>.

Comme cela ressort de ce qui précède, les produits préparés selon les exemples sont des ciments d'excellentes qualités, encore jamais obtenues, pour le coffrage pulpaire, le revêtement et l'obturation des fonds de cavités.

**Exemple comparatif 1 :**

On a déterminé les propriétés physiques du ciment à l'hydroxyde de calcium (du type en pâte) fabriqué par C Co. Ltd et largement utilisé comme ciment pour le coffrage pulpaire et le revêtement. 1,00 g d'un catalyseur a été mélangé avec 1,17 g de la pâte. Temps de prise initiale: 3 minutes 30 secondes. Résistance à l'écrasement:  $152 \pm 7$  kg/cm<sup>2</sup>.

**Exemple comparatif 2 :**

La poudre de ciment non revêtue sur sa surface de polyvinyl pyrrolidone a été utilisée à la place de la poudre de ciment revêtue sur sa surface de polyvinyl pyrrolidone dans l'exemple 3, les autres modes opératoires étant les mêmes que dans l'exemple 1 pour préparer un échantillon. Les deux compositions A de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 2 furent exposées à l'air afin de mesurer le temps de prise initiale au bout de 2 semaines. La composition de l'exemple comparatif 2 présentait un retard d'environ 2 minutes alors que la composition de l'exemple 1 présentait un temps de solidification identique.

	Temps de prise initiale	Temps de prise initiale au bout de 2 semaines
Exemple 1	3 minutes 30 secondes	3 minutes 30 secondes
Exemple comparatif 2	3 minutes 30 secondes	5 minutes 30 secondes

*Exemple comparatif 3:*

200 g d'hydroxyde d'aluminium et 100 g de carbonate de calcium sont mélangés soigneusement dans un mortier en porcelaine, puis le mélange résultant est placé dans un creuset en platine, lequel est lui-même placé dans un four électrique à 1300° C en vue d'effectuer un frittage pendant 12 heures. Après frittage, la masse frittée est mise à refroidir à l'air, puis est pulvérisée pendant 2 heures dans un broyeur à billes. Les poudres obtenues sont passées au tamis de 120 mesh (largeur de maille: 0,125 mm) en vue d'avoir des poudres d'aluminate de calcium. 10 g d'hydroxyde de calcium sont soigneusement

mélangés avec 100 g desdites poudres afin de former une composition A.

2 g de la composition A sont mélangés avec 1,0 g d'eau distillée pour mesurer le temps de prise initiale et la résistance à l'écrasement au bout d'une journée. Temps de prise initiale: 10 minutes 30 secondes. Résistance à l'écrasement au bout d'une journée:  $240 \pm 15$  kg/cm<sup>2</sup>.

Les qualités de coiffage pulpaire, de revêtement et d'obturation des fonds de cavités des ciments obtenus conformément aux exemples 1 à 14 de la présente invention sont excellentes et bien supérieures à celles des exemples comparatifs 1 à 3.