



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1004223A4

NUMERO DE DEPOT : 9100560

Classif. Internat.: A61K

Date de délivrance : 13 Octobre 1992

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 11 Juin 1991 à 10h45  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : G-C DENTAL INDUSTRIAL CORP.  
No. 76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : Mr.MODRIE, CABINET VIGNERON, Av. Gén.de Longueville 22 Bt 14  
- B 1150 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DENTAIRE POUR LA PRISE D'EMPREINTES.

INVENTEUR(S) : Futami Shumichi, No. 724-77, Higashifukai, Nagareyama-shi, Chiba-ken (JP); Kamohara Hiroshi, No. 1-1-26, Minamimizumoto, Katsushika-Ku, (JP)

Priorité(s) 11.06.90 JP JPA14988890

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 13 Octobre 1992  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
WUYTS L.  
Directeur

**"Composition dentaire pour la prise d'empreintes"**

La présente invention est relative à une composition dentaire destinée à s'utiliser comme matière de prise d'empreintes dans la bouche, cette composition étant prévue sous une forme de poudre ou de pâte, telle que, lorsqu'elle se trouve sous la forme de  
5 poudre, elle forme un gel aqueux lors d'un mélange avec de l'eau ou que, lorsqu'elle se trouve sous la forme d'une pâte en deux sachets, elle gélifie lors du mélange. Cette composition dentaire est caractérisée en ce qu'elle est de loin supérieure en ce qui concerne la stabilité au stockage, la stabilité des dimensions et la précision par rapport  
10 à des matières analogues de prise d'empreintes à base d'alginate, et en ce qu'elle ne réagit vituellement pas avec les surfaces des modèles en plâtre.

Les matières destinées à la prise d'empreintes dentaires sont généralement subdivisées en matières de type non élastique et  
15 en matières de type élastique, les matières de prise d'empreintes dentaires suivant la présente invention appartenant au dernier type. Les matières de prise d'empreintes utilisées jusqu'à présent sont à base de gélose, d'alginate, d'un caoutchouc de polysulfure, d'un polyéther, d'un caoutchouc de silicone, etc.

La matière de prise d'empreintes du type élastique, même lorsqu'elle a été déformée élastiquement lors de l'enlèvement de l'empreinte hors de la cavité buccale, a tendance à retourner à sa forme initiale en l'absence de contraintes. De ce fait, on peut  
20 l'utiliser pour prendre des empreintes des dents, d'une rangée de dents, d'une mâchoire, d'une muqueuse et d'autres zones intérieures de la  
25 bouche, le tout étant compliqué du point de vue morphologique en raison de la présence d'"affouillements".

Des matières de prise d'empreintes à base de caout-

chouc synthétique, formées de types de caoutchouc tels qu'un caoutchouc de polysulfure, un catouchouc de polyéther et un caoutchouc de silicone, présentent les propriétés d'être cliniquement d'une élasticité modérée, faciles à manipuler et présentant moins de déformation permanente, tout en montrant des changements réduits ou limités des dimensions au cours du temps et une résistance à la traction réduite ou limitée de leurs produits de prise, de sorte que l'on a utilisé ces matières pour prendre des empreintes précises.

Toutefois, les matières de prise d'empreintes en caoutchouc de polysulfure sont désavantageuses en ce qu'elles dégagent des odeurs déplaisantes et sont d'une prise lente, tandis que les matières de prise d'empreintes en caoutchouc de polyéther présentent les défauts d'être non seulement dures et d'une élasticité moindre de caoutchouc, mais aussi d'être affectées, de manière perceptible, par l'humidité également, bien qu'elles ne soient pas affectées aussi fortement que les matières à base d'alginate. Le caoutchouc de silicone, par contre, est actuellement considéré comme étant la matière la plus appropriée pour une prise d'empreintes précises, parce qu'il est insipide et inodore, qu'il fait prise rapidement, qu'il a d'excellentes propriétés élastiques, qu'il est d'un changement extrêmement limité des dimensions, et qu'il présente une stabilité améliorée des dimensions. Toutefois, l'inconvénient de ce caoutchouc est qu'il est très coûteux. D'une manière générale, de telles matières de prise d'empreintes à base de caoutchouc synthétique présentent le défaut majeur d'être coûteuses. En conséquence, la plupart des cliniques dentaires font encore confiance aux matières de prise d'empreintes à base de gélose et d'alginate pour des besoins limités tels qu'une prise d'empreintes ponctuelles pour des couronnes ou des plombages et pour des empreintes en général. Ceci est dû au fait que, malgré leurs défauts d'être d'une déformation permanente plus grande, d'une humidité plus riche au point que les empreintes résultantes peuvent subir des changements plus importants de dimensions au cours du temps, et d'une résistance à la traction inférieure de sorte que les empreintes résultantes peuvent s'arracher facilement, comparativement aux matières d'empreinte à base de caoutchouc synthétique, ces matières sont d'une nature hydrophile beaucoup plus

riche et d'une beaucoup plus grande élasticité, de sorte que la prise d'empreintes peut être facilitée, que les empreintes sont beaucoup plus faciles à traiter et qu'elles sont en particulier disponibles à un faible coût. Au Japon en particulier, les empreintes à base d'une combinaison de gélose-alginate font l'objet d'une utilisation accrue.

Parmi les matières précédentes, les matières de prise d'empreintes en alginate, que l'on utilise le plus abondamment à l'heure actuelle, sont prévues principalement sous forme d'une poudre et sont conçues pour gélifier lors d'un mélange avec de l'eau. Au cours des récentes années, on a utilisé des matières pour empreinte à base d'alginate, pulvérulentes, formant peu de poussière, en ayant en vue une amélioration des travaux dentaires et des environnements de ces travaux. Il est toutefois encore impraticable de rendre ces matières totalement exemptes de poussière.

Lors de l'utilisation, des quantités données de la matière de prise d'empreintes pulvérulente à base d'alginate et d'eau sont pétries ensemble dans une petite cuvette en caoutchouc, en utilisant une spatule pour préparer une pâte, qui est ensuite introduite dans la cavité buccale et amenée à avoir un contact sous pression dans celle-ci, par l'intermédiaire d'une plaque de prise d'empreinte. Après que la pâte se soit gélifiée en un élastomère, elle est retirée de l'intérieur de la bouche pour former l'empreinte intrabuccale. Après cela, une pâte de plâtre est versée dans la matrice négative de l'empreinte pour former un modèle de travail destiné à la préparation de prothèses, en préparant de la sorte un modèle en plâtre. La précision avec laquelle les détails superficiels du modèle en plâtre sont reproduits est en corrélation avec le degré auquel la prothèse préparée est adaptée dans la cavité buccale. La rugosité superficielle du modèle en plâtre est encore régie par l'affinité de la relation interfaciale entre la matière d'empreinte à base d'alginate et le modèle en plâtre. Pour cette raison, il est en pratique d'une importance cruciale d'utiliser sélectivement une matière qui favorise la gélification de l'empreinte en alginate ou accélère, ou n'empêche pas, le durcissement du plâtre.

Comme on l'a expliqué précédemment, bien que la matière de prise d'empreintes en alginate ne soit pas coûteuse,

elle est d'une pauvre résistance à la traction et rend importante la rugosité superficielle du modèle en plâtre. Parmi toutes les nombreuses études faites jusqu'à présent pour éliminer de tels défauts, une matière satisfaisante de prise d'empreintes en alginate n'a pas encore été développée.

Les matières caoutchouteuses de prise d'empreintes présentent moins de changement des dimensions au cours du temps et sont satisfaisantes en ce qui concerne la résistance à la traction et la rugosité de la surface du modèle en plâtre, mais d'autre part il y a une limitation en ce qui concerne la réduction de leur coût, si on considère que leur matière de départ est elle-même coûteuse. Il serait de ce fait impossible de les rendre comparables à un alginate en ce qui concerne le prix.

Il existe de ce fait une demande importante de pouvoir disposer d'une matière de prise d'empreintes, qui soit aussi peu coûteuse que les matières de prise d'empreintes à base d'alginate, et qui présente aussi peu de changement de dimensions au cours du temps et une résistance à la traction et une rugosité d'une surface de modèle en plâtre aussi satisfaisantes que les matières de prise d'empreintes caoutchouteuses.

La demanderesse a développé avec succès une nouvelle matière de prise d'empreintes, comprenant un alcool polyvinylique acétoacétylé, des réactifs ou des agents de gélification, des matières de charge et de l'eau, qui gélifient lorsqu'on les mélange ensemble. Cette matière d'empreinte est prévue sous la forme d'une pâte ou d'une poudre. Dans la forme de poudre, cette matière consiste en une Matière A et en une Matière B qui sont conçues pour gélifier lorsqu'on les mélange et les pétrit ensemble. De façon plus particulière, la Matière A comprend un alcool polyvinylique acétoacétylé, des charges et de l'eau, tandis que la Matière B comprend des agents de gélification, des charges et de l'eau. La matière pulvérulente est conçue pour gélifier par mélange d'eau avec un composant pulvérulent qui est constitué par un mélange d'un alcool polyvinylique acétoacétylé, d'un agent gélifiant et d'une charge.

La matière de prise d'empreintes suivant la présente

invention peut être constituée par une matière pour empreinte précise, exceptionnellement nouvelle, qui est beaucoup moins coûteuse que les matières caoutchouteuses pour empreintes et qui est d'une résistance à la traction encore plus élevée, en montrant des changements moindres des dimensions et en créant une rugosité superficielle inférieure du modèle en plâtre résultant, et ce comparativement avec une matière pour empreinte à base d'alginate.

Si on envisage maintenant une explication détaillée de l'invention, on expliquera de façon détaillée, en premier lieu, les constituants de la composition suivant l'invention.

On sait que l'alcool polyvinylique (PVA) acétoacétylé a une grande influence sur la formation d'un gel suivant son degré d'acétoacétylation. En d'autres termes, un alcool polyvinylique présentant un degré d'acétoacétylation inférieur à 0,5 mole % n'est pas intéressant pour des matières de prise d'empreintes dentaires, du fait que sa capacité à former un gel est très faible. Un alcool polyvinylique présentant un degré d'acétoacétylation supérieur à 15 moles % ne convient pas non plus pour une prise d'empreintes, puisqu'il est d'une solubilité si faible dans l'eau que sa gélification avec de l'eau est difficile, en ne parvenant pas à produire un gel aqueux quelconque. De ce fait, le degré d'acétoacétylation du PVA utilisable pour des empreintes dentaires devrait de préférence être limité à la gamme de 0,5 à 15 moles %.

Les PVA acétoacétylés, dont les degrés de polymérisation sont inférieurs à 100 ou supérieurs à 1500, sont tous impraticables parce que les premiers sont incapables d'assurer une résistance suffisante au gel résultant, tandis que les derniers sont d'une vitesse lente de dissolution dans l'eau et beaucoup moins sensibles à une gélification. De ce fait, le degré de polymérisation des PVA acétoacétylés utilisables pour des matières de prise d'empreintes dentaires devraient se situer de préférence dans l'intervalle de 100 à 1500.

Pour que le PVA acétoacétylé donne un gel aqueux approprié, sa quantité devrait se situer dans l'intervalle de 4 à 40 % en poids pour des systèmes pulvérulents et dans l'intervalle à 2 à 20 % en poids pour des systèmes de pâte en deux sachets. Si le système

pulvérulent contient le PVA acétoacétylé en des quantités inférieures à 4 % en poids, le gel obtenu par mélange avec de l'eau sera encore inapproprié pour des matières de prise d'empreintes, du fait de sa résistance diminuée. En des quantités supérieures à 40 % en poids, le gel résultant sera impraticable à cause de la difficulté rencontrée pour le transformer en une pâte uniforme avec de l'eau. Si le système de pâte en deux sachets contient le PVA acétoacétylé en des quantités inférieures à 2 % en poids, le gel résultant sera alors inapproprié pour des matières de prise d'empreintes, du fait de sa résistance diminuée. En des quantités dépassant 20 % en poids, le gel résultant ne se dissolvera pas dans l'eau, en donnant de la sorte lieu à des précipités.

A titre d'agents de gélification, on préfère, par exemple, des composés contenant des groupes d'aldéhyde et de dialdéhyde, des composés contenant un groupe d'hydrazide, des composés de diamine, des composés de polyamine et des aminoacides.

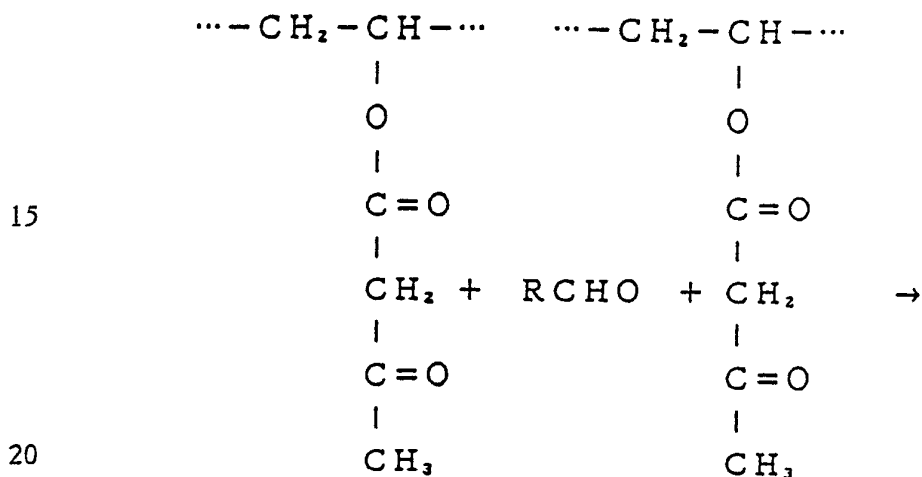
La quantité de l'agent de gélification utilisé diffère d'après le fait qu'on l'utilise avec le système en poudre ou avec le système en pâte à deux sachets.

Si le système en poudre contient l'agent de gélification en une trop petite quantité, par exemple de moins de 1 % en poids, le gel résultant deviendra alors impraticable du fait de sa résistance diminuée. Si on l'utilise en une trop grande quantité, dépassant 20 % en poids, le caractère superficiel uniforme du modèle en plâtre résultant sera rapidement perdu du fait d'une proportion excessive de l'agent de gélification. De ce fait, la quantité de l'agent de gélification à utiliser devrait être limitée à la gamme de 1 à 20 % en poids.

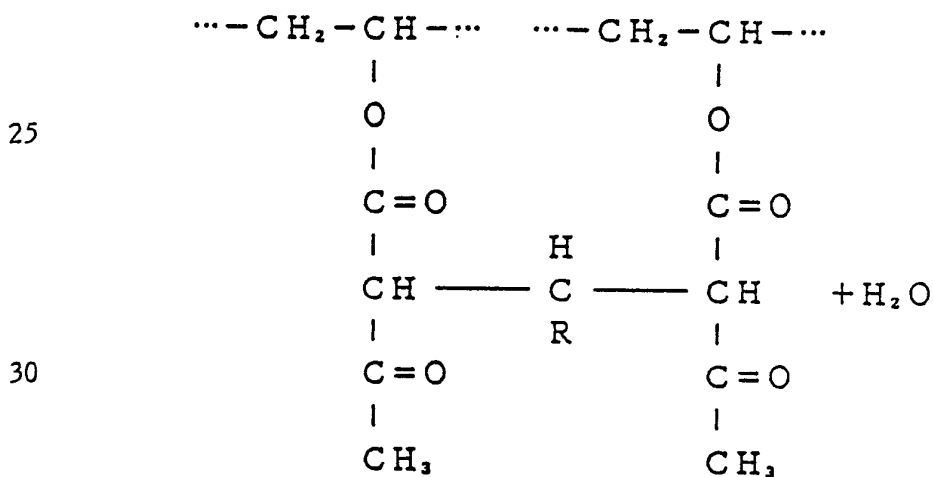
Si le système en pâte à deux sachets contient l'agent de gélification en une trop petite quantité, à savoir moins de 0,5 % en poids, le gel résultant deviendra alors impraticable du fait de sa résistance diminuée. Si on l'utilise en une trop grande quantité, dépassant 15 %, le caractère superficiel uniforme du modèle résultant en plâtre sera rapidement perdu du fait d'une proportion excessive de l'agent de gélification. De ce fait, la quantité de l'agent de gélification à incorporer dans le système en pâte à deux sachets se situe dans l'intervalle de 0,5 à 15 % en poids.

Parmi les composés contenant un groupe de (di)aldéhyde, participant à des réactions intéressantes pour des matières de prise d'empreintes, on peut citer l'acétoaldéhyde, le propionaldéhyde, le crotonaldéhyde, le glyoxal, le malonaldéhyde, le glutaraldéhyde et le dialdéhyde amidon. Pour le mécanisme de réaction qui n'a pas encore été clarifié, on suppose que de tels composés seront réticulés à l'alcool polyvinylique contenant un groupe acétoacétyl pour former un produit de gel d'après le schéma suivant de réactions.

10



20

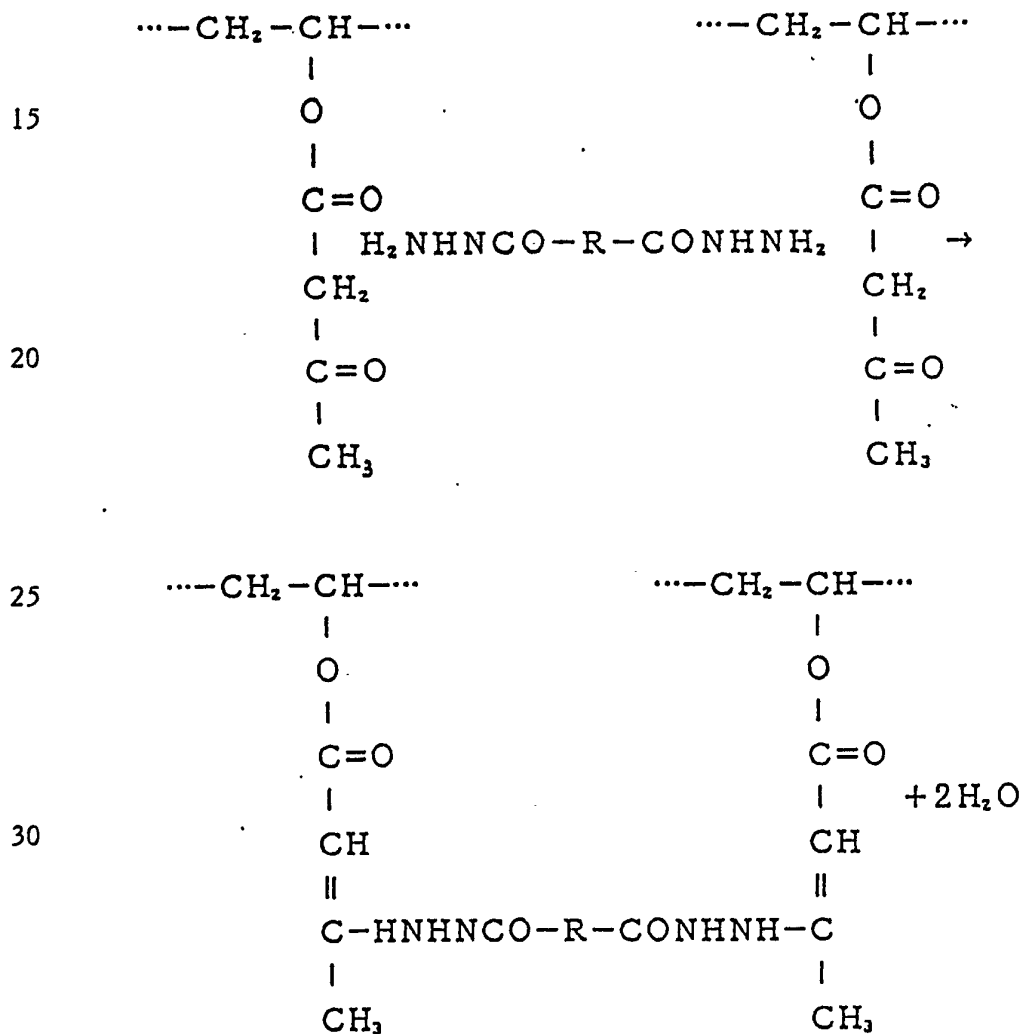


30

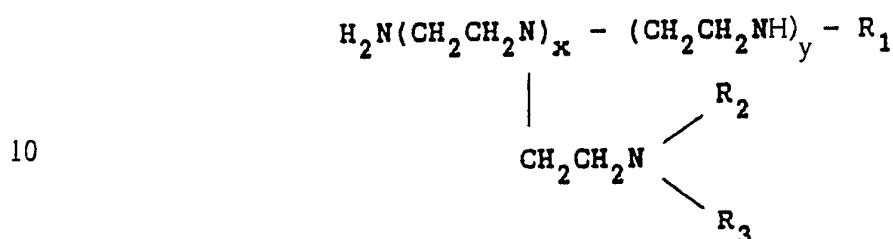
35



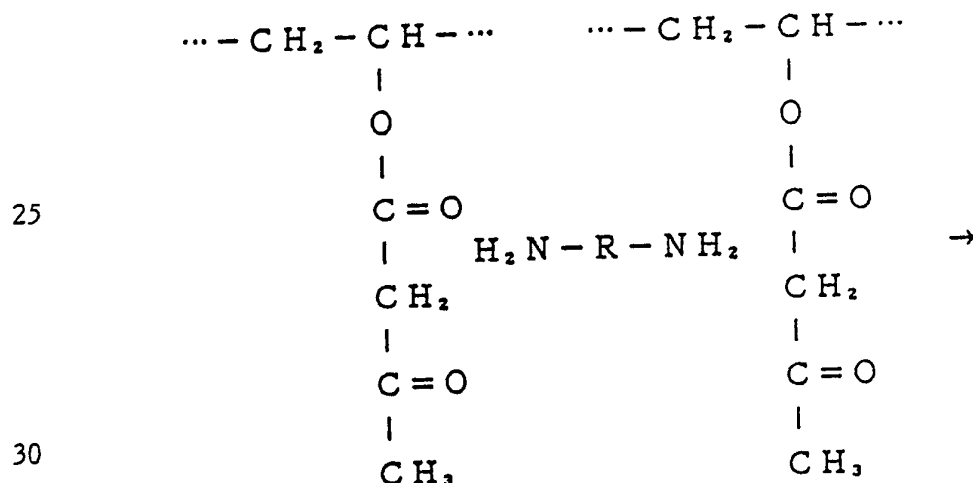
Les composés contenant un groupe hydrazide, participant aux réactions intéressantes pour les matières de prise d'empreintes dentaires englobent le carbodihydrazide, le dihydrazide oxalique, le dihydrazide malonique, le dihydrazide succinique, le dihydrazide adipique, le dihydrazide sébacique, le dihydrazide dodécane dionique, le dihydrazide isophtalique et le dihydrazide téréphtalique. Pour le mécanisme de réaction impliqué, qui attend une explication, on suppose que de tels composés seront réticulés à l'alcool polyvinylique comprenant un groupe acétoacétyle pour former un produit de gélification d'après le schéma suivant de réactions.

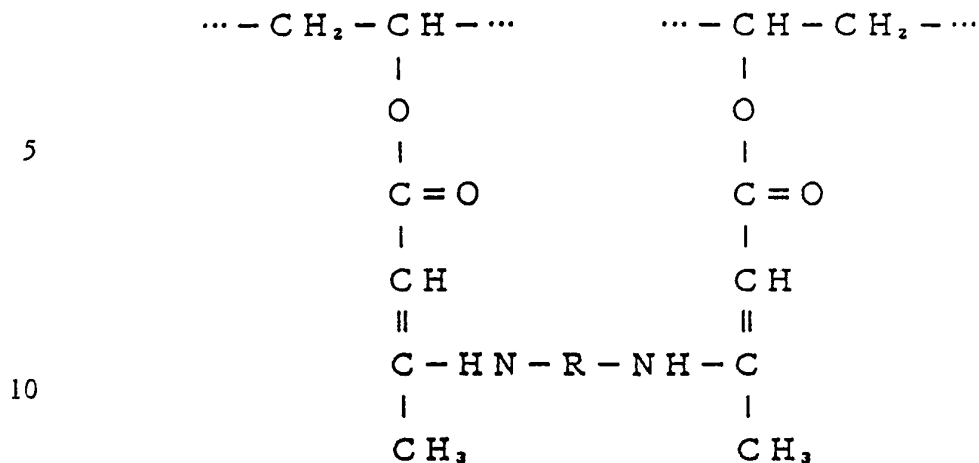


Les composés contenant un groupe amino sont, par exemple, les composés de diamine, les composés de polyamine et les aminoacides. A titre d'illustration plus précise, la diéthyltriamine, la triéthylènetétramine, la menthènediamine, l'isophoronediamine, une polyéthylène-imine ayant un poids moléculaire de 300 à 100.000 et représentée par la formule suivante :



dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent chacun de l'hydrogène ou un groupe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , et  $x$  et  $y$  sont un nombre entier, la L-lysine, l'hydroxylysine, la L-arginine et la L-ornithine sont intéressantes. Pour le mécanisme de réaction impliqué, qui n'a pas été encore confirmé actuellement, on suppose que ces composés seront réticulés à l'alcool polyvinylique contenant un groupe acétoacétyle pour former un produit de gélification, d'après le schéma suivant de réactions.





Pour favoriser les réactions précitées de gélification,  
 ces réactions devraient se produire à un pH de 7,0 ou moins, ou, en  
 d'autres termes, dans une zone acide. Pour cette raison, la charge  
 utilisée doit être une matière neutre ou acide, présentant une valeur  
 de pH de 7,0 ou moins, par exemple de la silice, du sulfate d'aluminium  
 basique, de l'alumine et de l'oxyde de titane. Dans la plupart des  
 cas, des charges telles qu'une silice contiennent des souillures alcalines  
 et elles devraient être choisies avec précaution. Par conséquent,  
 des charges traditionnellement utilisées pour des matières de prise  
 d'empreintes à base d'alginate, telles que les terres à diatomées  
 alcalines et un talc ayant une dimension moyenne de particules supérieure  
 à 5  $\mu\text{m}$ , ne peuvent pas être utilisées dans le cadre de la présente  
 invention, puisque leur utilisation aurait pour résultat une dégradation  
 de l'élasticité du gel.

Des charges ayant un diamètre moyen des particules  
 inférieur à 1  $\mu\text{m}$  ne conviennent pas du fait d'une élévation rapide  
 de la viscosité et de la difficulté impliquée dans le pétrissage. De  
 ce fait, les charges utilisées dans le cadre de la présente invention  
 devraient être limitées à celles ayant un diamètre moyen des particules  
 se situant dans l'intervalle de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ .

La teneur en charge du système en poudre est différen-

te de celle du système en pâte en deux paquets. Si le système en poudre contient moins de 20 % en poids de la charge, le gel résultant deviendra alors impraticable du fait que sa résistance insuffisante et de la difficulté impliquée dans sa transformation en une pâte uniforme avec de l'eau. L'utilisation de la charge en une quantité dépassant 85 % en poids ne convient pas non plus du fait d'une chute importante d'élasticité. Par conséquent, la teneur en charge utilisée avec le système en poudre devrait être limitée à l'intervalle de 20 à 85 % en poids.

Si le système en pâte à deux paquets contient moins de 5 % en poids de la charge pour chacune des Matières A et B, le gel résultant deviendra alors inapproprié du fait de sa résistance insuffisante. S'il contient plus de 60 % en poids de la charge pour chacune des Matières A et B, le gel résultant deviendra à nouveau inapproprié du fait d'un manque important d'élasticité. La quantité de la charge à incorporer dans le système en pâte à deux paquets devrait, par conséquent, être limitée à la gamme de 5 à 60 % en poids pour chacune des Matières A et B.

Pour une meilleure compréhension de la présente invention, il est important de résumer ce dont la matière inventive est composée.

Une raison principale de limitation aux composants suivants est qu'une matière de prise d'empreintes dentaires devient impraticable à moins qu'elle gélifie à la température ambiante.

(1) Un mélange d'un PVA ayant un degré d'acéto-acétylation de 1,5 à 15 moles % et un degré de polymérisation de 100 à 1500, d'agents de gélification et de charges, tous sous une forme pulvérulente, est agité avec de l'eau et dissous dans une proportion appropriée de celle-ci pour former un produit de gélification aqueux à la température ambiante, que l'on utilise pour la prise d'empreintes dentaires.

(2) Même lorsqu'une des Matières A et B se trouve en solution aqueuse ou sous la forme d'une pâte, tandis que l'autre est sous une forme pulvérulente, il est possible d'obtenir un gel aqueux à la température ambiante en les mélangeant et en les agitant, ce gel étant ensuite utilisé pour la prise d'empreintes.

(i) Matière A : PVA acétoacétylé (désigné ci-après pour la brièveté par APVA) sous la forme d'une solution aqueuse.

Matière B : composition pulvérulente comprenant un ou plusieurs agents de gélification choisis parmi les composés comprenant un groupe d'aldéhyde, de dialdéhyde, d'hydrazide ou amino (diamine, polyamine et aminoacide) et une charge.

(ii) Matière A : composition pâteuse dans laquelle le APVA et la charge sont ajoutés à de l'eau.

Matière B : composition pulvérulente à laquelle on ajoute un ou plusieurs agents de gélification choisis parmi les composés comprenant un groupe d'aldéhyde, de dialdéhyde, d'hydrazide ou amino (diamine, polyamine et aminoacide) et des charges, si nécessaire.

Des quantités appropriées des Matières A et B sont mélangées ensemble pour former un gel aqueux à la température ambiante, gel que l'on utilise à son tour pour la prise d'empreintes.

(3) Matière A - Composition pâteuse comprenant :  
APVA,  
Charge (ayant une valeur de pH de 7,0 ou moins et une taille moyenne des particules de 1  $\mu$ m à 5  $\mu$ m), et  
Eau.

Matière B - Composition pâteuse comprenant :  
Un ou plusieurs agents de gélification choisis parmi les composés comprenant un groupe aldéhyde, dialdéhyde, hydrazide, ou amino  
Charge (ayant une valeur de pH de 7,0 ou moins et une taille moyenne des particules de 1  $\mu$ m à 5  $\mu$ m) et  
Eau.

Des quantités appropriées des Matières A et B sont mélangées ensemble pour former un produit de gélification aqueux à la température ambiante, ce produit étant à son tour utilisé pour la prise d'empreintes.

(4) En plus et de façon facultative, des colorants et des agents aromatisants sont ajoutés à (1), (2) et (3). Les colorants peuvent être les colorants qui sont normalement utilisés avec les matières de prise d'empreintes à base d'alginate, tandis que les agents aromatisants peuvent être les agents habituels. Sous ce rapport, la présente invention n'est pas critique.

De plus, un type de matières en forme de pâte peut être pétri durant une courte période de temps en utilisant une installation de mélange.

A l'encontre de la matière de prise d'empreintes à base d'alginate, la matière de prise d'empreintes dentaires, non connue jusqu'à présent, à base de APVA suivant la présente invention montre peu ou pas de dégradation due à la chaleur, à la lumière, à l'air ou à d'autres facteurs, parce qu'il s'agit d'un produit synthétique, ne se présentant pas naturellement, et qu'il présente une stabilité au stockage nettement améliorée. Ces propriétés ont été constatées pour la première fois par les inventeurs de la présente invention.

La matière suivant l'invention est également supérieure à la matière de prise d'empreintes à base d'alginate en ce qui concerne la rétention d'eau et la stabilité des dimensions. En outre, cette matière suivant l'invention n'est virtuellement pas affectée par les antiseptiques et s'adapte bien à une surface en plâtre.

De ce fait, la composition suivant l'invention, du fait qu'elle est tout à fait nouvelle en ce sens qu'elle comporte des propriétés qui n'ont pas été rencontrées dans les matières traditionnelles de prise d'empreintes dentaires, forme avec succès une matière très remarquable de prise d'empreintes.

#### EXEMPLES

La présente invention sera expliquée ci-après de façon plus particulière et à titre d'illustration, mais non exclusivement, avec référence aux Exemples suivants.

##### Exemple 1

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 7,5 moles %

et un degré de polymérisation de 200)

14 % en poids

Carbodihydrazide

2 % en poids

Silice finement subdivisée (marque "Nipsil NS",

de la société Nippon Silica Kogyo K.K. et

présentant une taille moyenne de particules de 40  $\mu$ m

et une valeur de pH de 5,5)

84 % en poids

Ces trois composants ont été mélangés ensemble pendant 30 minutes dans une machine de mélange. Les poudres uniformes

résultantes, en une quantité de 10 g, ont été pétries avec 40 g d'eau  
 de ville pendant 2 minutes dans une petite cuvette en caoutchouc,  
 en utilisant une spatule. La pâte homogène obtenue gélifiait après  
 10 minutes. La résistance à la traction était d'environ trois fois  
 5 celle d'une matière de prise d'empreintes à base d'alginate. Après  
 obtention d'un moule avec une plaque en verre, un type  $\alpha$  de plâtre  
 ("New Plastone"), marque, de la société GC Dental Industrial Corp.)  
 a été coulée dans le moule pour y faire prise. On a constaté que  
 le produit ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à  
 10 10 points de  $7,5 \mu\text{m}$ , ce qui indique que la surface de plâtre obtenue  
 était plus lisse que celle d'une matière de prise d'empreinte à base  
 d'alginate témoin.

#### Exemple 2

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de

15	1 mole % et un degré de polymérisation de 1100)	38 % en poids
	Glutaraldéhyde	14 % en poids
	Dihydrazide isophtalique	18 % en poids
	Sulfate d'aluminium basique	30 % en poids
	("Alumina White", marque, présentant une taille	
20	moyenne de particules de $5 \mu\text{m}$ et une valeur de pH de 4)	

Ces quatre composants ont été mélangés de façon  
 suffisante ensemble pendant 40 minutes dans une machine de mélange.  
 Les poudres uniformes résultantes, en une quantité en poids de 6 g,  
 ont été pétries avec 40 g d'eau de ville pendant 2 minutes dans une  
 25 petite cuvette en caoutchouc en utilisant une spatule particulière.  
 La pâte homogène obtenue gélifiait après 8 minutes. La résistance  
 à la traction était d'environ 2,8 fois plus élevée que celle d'une matière  
 de prise d'empreintes à base d'alginate. Après obtention d'un moule  
 avec un panneau de verre, on a coulé un type  $\alpha$  de plâtre ("New  
 30 Plastone", marque, fabrication de la société GC Dental Industrial  
 Corp.) dans le moule pour y faire prise. On a constaté que le produit  
 de plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10  
 points de  $6,5 \mu\text{m}$ , ce qui indique que la surface de plâtre obtenue  
 était plus lisse que celle d'une matière de prise d'empreintes à base  
 35 d'alginate témoin.

Exemple 3

Matière A :

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 14 moles %

et un degré de polymérisation de 500)

2 % en poids

5 Silice finement subdivisée ("Nipsil N-300a",

marque, fabrication de la société Nippon Silica Kogyo K.K.

d'une taille moyenne des particules de 2  $\mu$ m et d'une

valeur de pH de 6,0)

22 % en poids

Eau distillée

76 % en poids

10

Dans une pétrisseuse, on a dissous le APVA sous agitation dans la quantité prévue d'eau distillée pendant 5 minutes. Après cela, la quantité donnée de "Nipsil N-300A" a été pétrie de façon convenable avec la solution résultante pendant 30 minutes pour former une pâte homogène.

15 Matière B :

Propionaldéhyde

4 % en poids

Carbodialdéhyde

2 % en poids

L-lysine

8 % en poids

Silice finement subdivisée ("Mizukasil P-526-N",

20

marque, fabrication de la société Mizusawa

Kagaku Kogyo K.K., d'une taille moyenne

des particules de 4  $\mu$ m et d'une valeur de pH

de 6,7)

12 % en poids

Eau distillée

74 % en poids

25

Dans une pétrisseuse, les trois premiers composants ont été dissous convenablement sous agitation dans la quantité donnée d'eau distillée pendant 10 minutes. Après cela, la quantité prédéterminée de "Mizukasil P-526N" a été pétrie convenablement avec la solution résultante pendant 40 minutes pour obtenir une pâte homogène.

30

Les Matières A et B, chacune en une quantité en poids de 10 g, ont été pétries dans une petite cuvette en caoutchouc pendant 30 minutes, en utilisant une spatule particulière. La pâte homogène résultante gélifiait après 9 minutes. La résistance à la traction était d'environ 2,5 fois plus élevée que celle d'une matière

35

de prise d'empreintes en alginate. Après obtention d'un moule avec



un plan en verre, on a coulé dans le moule pour y faire prise un type  $\alpha$  de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de la société GC Dental Industrial Corp). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de  $6,0 \mu\text{m}$ , ce qui indique que la surface en plâtre obtenue était plus lisse que celle d'une matière de prise d'empreintes à base d'alginate témoin.

#### Exemple 4

##### Matière A :

- APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 10 moles %  
 10 et un degré de polymérisation de 200) 4 % en poids  
 Silice finement subdivisée ("Carplex, n° 80", marque,  
 fabrication de la société Shionogi & Co., Ltd.,  
 ayant une taille moyenne de particule de  $50 \mu\text{m}$  et  
 une valeur de pH de 6,0) 14 % en poids  
 15 Eau distillée 82 % en poids

Dans une pétrisseuse, on a dissous le APVA sous agitation dans la quantité prescrite d'eau distillée pendant 8 minutes. Après cela, la quantité donnée de la poudre "Carplex n° 80" a été bien pétrie avec la solution résultante pendant 30 minutes pour former une pâte homogène.

##### Matière B :

- Glyoxal 1 % en poids  
 Dihydraside oxalique 1 % en poids  
 Oxyde de titane ("Titanium oxide P-25"  
 25 marque, fabrication de la société Nippon Aerosil K.K.,  
 d'une taille moyenne des particules de  $21 \mu\text{m}$  et d'une valeur  
 de pH de 3,5) 45 % en poids  
 Eau distillée 53 % en poids

Dans une pétrisseuse, les deux premiers composants ont été dissous sous agitation dans la quantité donnée d'eau distillée pendant 8 minutes. Après cela, la quantité donnée de la poudre d'oxyde de titane a été pétrie convenablement avec la solution résultante pendant 60 minutes pour obtenir une pâte homogène.

Les Matières A et B, chacune en un poids de 10 g, ont été pétries ensemble pendant 20 secondes dans une machine de mélange. La pâte homogène résultante gélifiait après

10 minutes. La résistance à la traction était d'environ 2,6 fois celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate. Après obtention d'un moule avec un plan en verre, on a coulé dans ce moule pour qu'il y fasse prise un type  $\alpha$  de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de la GC Dental Industrial Corp.). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de  $6,5 \mu\text{m}$ , ce qui indique que la surface de plâtre obtenue était plus lisse que celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate témoin.

#### 10 Exemple 5

Matière A :

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 13 moles %

et un degré de polymérisation de 400)

8 % en poids

Silice finement subdivisée "Siloide 978", marque,

15 fabrication de la société Fuji Davidson Kagaku K.K.

d'une taille moyenne des particules de  $2,5 \mu\text{m}$

et d'une valeur de pH de 2,5)

20 % en poids

Eau pure

72 % en poids

20 Dans une pétrisseuse, on a dissous le APVA sous agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 10 minutes. Après cela, la quantité donnée de poudre "Siloide 978" a été pétrie convenablement avec la solution résultante pendant 45 minutes pour former une pâte homogène.

Matière B :

25 Crotonaldéhyde

5 % en poids

Dihydrazide succinique

4 % en poids

Polyéthylène-imine (d'un poids moléculaire de 10.000)

4 % en poids

Silice finement subdivisée ("Carplex, n° 80", marque,

fabrication de la société Fuji Davidson Kagaku K.K.

30 ayant une taille moyenne de particule de  $2,5 \mu\text{m}$  et

une valeur de pH de 2,5)

42 % en poids

Eau pure

45 % en poids

35 Dans une pétrisseuse, les trois premiers composants précités ont été dissous sous agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 10 minutes. Après cela, la quantité donnée de "Siloide

978" en poudre a été convenablement pétrie avec la solution résultante pendant 60 minutes pour former une pâte homogène.

Les Matières A et B, chacune d'un poids de 10 g, ont été pétries ensemble pendant 10 secondes dans une machine de mélange. La pâte homogène résultante gélifiait après 8 minutes. La résistance à la traction était d'environ 2,8 fois celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate. Après obtention d'un moule avec un plan en verre, on a coulé dans le moule, pour qu'il y fasse prise, un type  $\nabla$  de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de la GC Dental Industrial Corp.). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de 7,0  $\mu\text{m}$ , ce qui indique que la surface de plâtre obtenue était plus lisse que celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate témoin.

#### Exemple 6

15 Matière A :

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 2 moles %  
et un degré de polymérisation de 100) 4 % en poids

Silice finement subdivisée ("Aerosil MOX80", marque,  
fabrication de la société Nippon Aerosil K.K., d'une  
20 taille moyenne de particules de 30  $\mu\text{m}$  et d'une  
valeur de pH de 4,0) 3 % en poids

Oxyde d'aluminium ("Aluminium Oxide C", marque,  
Nippon Aerosil K.K., d'une taille moyenne  
des particules de 20  $\mu\text{m}$  et d'une valeur de pH de 5,0) 9 % en poids

25 Eau pure 84 % en poids

Dans une pétrisseuse, on a dissous le APVA sous agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 12 minutes. Après cela, la quantité des poudres "Aerosil MOX80" et de l'oxyde d'aluminium a été pétrie convenablement avec la solution résultante sur une période de 60 minutes pour former une pâte homogène.

30 Matière B :

Dihydrazide adipique 5 % en poids

Menthènediamine 2 % en poids

L-arginine 3 % en poids

35

Silice finement subdivisée "Siloide 800", marque

fabrication de la société Fuji Davidson Kagaku, K.K.

d'une taille moyenne des particules de 2,7  $\mu\text{m}$  et d'une

valeur de pH de 3,0)

60 % en poids

5 Eau pure

30 % en poids

Dans une pétrisseuse, on a dissous les trois premiers composants ci-dessus sous agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 15 minutes. Après cela, la quantité de poudre "Siloide 800" a été pétrie convenablement avec la solution restante pendant 10 60 minutes pour former une pâte homogène.

Les Matières A et B, chacune en un poids de 10 g, ont été pétries ensemble pendant 10 secondes dans une machine de mélange. La pâte homogène résultante gélifiait après 8 minutes. La résistance à la traction était d'environ 3,0 fois celle d'une matière 15 pour empreinte à base d'alginate. Après obtention d'un moule avec un plan de verre, on a coulé dans le moule, pour qu'il y fasse prise, un type  $\alpha$  de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de la société GC Dental Industrial Corp.). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle de 6,2  $\mu\text{m}$ , ce qui indique 20 que la surface en plâtre obtenue était plus lisse que celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate témoin.

#### Exemple 7

Matière A :

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 14 moles %

25 et un degré de polymérisation de 500)

8,5 % en poids

Silice finement subdivisée ("Aerosil OX-50", marque,

fabrication de la Nippon Aerosil K.K.,

d'une taille moyenne des particules de 40  $\mu\text{m}$  et

d'une valeur de pH de 4,2)

5,0 % en poids

30 Silice finement subdivisée "Siloide 65", marque,

fabrication de la Fuji Davidson Kagaku K.K.,

d'une taille moyenne des particules de 3,5  $\mu\text{m}$  et

d'une valeur de pH de 4,0)

20 % en poids

Eau pure

66,5 % en poids

35

- 20 -

Dans une pétrisseuse, on a dissous le APVA sous agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 10 minutes. Après cela, les quantités données de "Aerosil OX-50" et de "Siloide 65" en poudres ont été pétries convenablement avec la solution résultante pendant 50 minutes pour former une pâte homogène.

5

Matière B :

Carbodihydrazide 8 % en poids

Silice finement subdivisée ("Nipsil VN3", marque, fabrication de la Nippon Silica K.K., d'une taille moyenne des particules de 17  $\mu$  et d'une valeur de pH de 6,0)

10

6 % en poids

Silice finement subdivisée "Siloide 800", marque, fabrication de la Fuji Davidson Kagaku K.K., d'une taille moyenne des particules de 2,7  $\mu$ m et d'une valeur de pH de 3,0)

15

25 % en poids

Eau pure

61 % en poids

Dans une pétrisseuse, le carbohydrazide a été dissous sous agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 3 minutes. Ensuite, les quantités données des poudres de "Nipsil VN3" et de "Siloide 800" ont été pétries convenablement avec la solution résultante pendant 60 minutes pour former une pâte uniforme.

20

Les Matières A et B, chacune d'un poids de 10 g, ont été pétries ensemble pendant 30 secondes avec une spatule. La pâte homogène résultante gélifiait après 7 minutes. La résistance à la traction était d'environ 3,1 fois celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate. Après obtention d'un moule avec un plan de verre, on a coulé dans le moule, pour qu'il y fasse prise, un type  $\alpha$  de plâtre ("New Plastone", marque, de fabrication de la GC Dental Industrial Corp.). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de 6,8  $\mu$ m, ce qui indique que la surface en plâtre obtenue était plus lisse que celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate témoin.

25

30

35

Exemple 8

Matière A :

APVA (ayant un degré d'acétoacétylation de 8 moles %

et un degré de polymérisation de 200)

3,5 % en poids

- 5 Silice finement subdivisée ("Aerosil 380", marque,  
fabrication de la Nippon Aerosil K.K., d'une taille  
moyenne des particules de 7  $\mu$  et d'une  
valeur de pH de 4,0)

22,5 % en poids

Eau pure

74,0 % en poids

- 10 Dans une pétrisseuse, on a dissous le APVA sous  
agitation dans la quantité donnée d'eau pure pendant 5 minutes. Après  
cela, on a pétri convenablement les quantités données de poudres  
de "Aerosil 380" avec la solution résultante pendant 60 minutes pour  
former une pâte homogène.

- 15 Matière B :

Dialdéhyde amidon

3 % en poids

Carbodihydrazide

2 % en poids

Diéthyltriamine

4 % en poids

L-ornithine

4 % en poids

- 20 Silice finement subdivisée ("Nipsil 300", marque,  
fabrication de la Nippon Silica K.K., d'une  
taille moyenne des particules de 4  $\mu$   
et d'une valeur de pH de 6,0)

10 % en poids

Silice finement subdivisée ("Tokusil Gu-N", marque

- 25 fabrication de la Tokuyama Soda K.K., d'une  
taille moyenne des particules de 30  $\mu$  et  
d'une valeur de pH de 6,5)

15 % en poids

Eau pure

62 % en poids

- 30 Dans une pétrisseuse, les quatre premiers composants  
précités ont été dissous sous agitation dans la quantité donnée d'eau  
pure pendant 8 minutes. Après cela, les quantités données de "Nipsil  
300" et de "Tokusil GU-N" ont été pétries convenablement avec la  
solution résultante pendant 60 minutes pour former une pâte uniforme.

- 35 Les Matières A et B, chacune d'un poids de 10 g,  
ont été pétries ensemble pendant 40 secondes avec une spatule. La

pâte homogène résultante gélifiait après 10 minutes. La résistance à la traction était d'environ 2,9 fois celle d'une matière pour empreinte à base d'alginate. Après obtention d'un moule avec un plan de verre, on a coulé dans le moule, pour qu'il y fasse prise, un type X de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de la GC Dental Industrial Corp.).

5 On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de 7,2  $\mu\text{m}$ , ce qui indique que la surface en plâtre obtenue était plus lisse que celle d'une matière pour impression à base d'alginate témoin.

10 Dans tous les Exemples, les pH des charges ont été mesurés dans une suspension aqueuse à 5 % avec un pH mètre.

Exemple Comparatif 1

Alginate de sodium	14 % en poids
Sulfate de calcium dihydraté	15 % en poids
15 Phosphate trisodique	3 % en poids
Terre à diatomées	65 % en poids
Silicofluorure de sodium	3 % en poids

Les composants précédents ont été mélangés ensemble pendant 20 minutes dans un mélangeur. La poudre résultante en un poids de 16 g a été pétrie avec 40 ml d'eau dans une cuvette en caoutchouc avec une spatule exclusive pendant 30 secondes. La pâte homogène résultante gélifiait après 3 minutes à partir du début du pétrissage. La résistance à la traction était de 2,9 k/cm<sup>2</sup>. Après obtention d'un moule avec un plan en verre, on a coulé dans ce moule, pour qu'il

20 y fasse prise, un type X de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de la GC Dental Industrial Corp.). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de 16,0  $\mu\text{m}$ .

#### Exemple Comparatif 2

30 Alginate de potassium	14,0 % en poids
Sulfate de calcium dihydraté	14,5 % en poids
Pyrophosphate de sodium	2,5 % en poids
Terre à diatomées	63,0 % en poids
Fluorotitanate de sodium	2,5 % en poids

35 Les composants précités ont été mélangés ensemble

- 11 -

pendant 15 minutes dans un mélangeur. On a ensuite poursuivi le mélange dans ce mélangeur, durant lequel on a ajouté goutte à goutte un agent tensio-actif non ionique formé par du monolaurate de polyoxy-éthylène (20) sorbitane (3,5 % en poids).

- 5 La poudre résultante, en un poids de 16 g, a été pétrie avec 40 ml d'eau dans une cuvette en caoutchouc avec une spatule exclusive pendant 30 secondes. La pâte homogène résultante gélifiait après 3,5 minutes à compter du début du pétrissage. La résistance à la traction était de 3,1 kg/cm<sup>2</sup>. Après obtention d'un moule avec
- 10 un plan en verre, on a coulé dans ce moule, pour qu'il y fasse prise, un type  $\alpha$  de plâtre ("New Plastone", marque, fabrication de GC Dental Industrial Corp.). On a constaté que le produit en plâtre ayant fait prise a une rugosité superficielle moyenne à 10 points de 18,0  $\mu$ m.

- 15 Les matières pour empreinte suivant les Exemples précités et les matières pour empreinte à base d'alginate suivant les Exemples comparatifs ont été testées suivant la norme JIS T 6505 pour mesurer leur temps de gélification, leur résistance à la traction, les changements de dimensions dans l'air et la rugosité superficielle moyenne à 10 points du plâtre suivant les méthodes d'essais suivantes.



TABLEAU

Objets de l'essai	Temps de gélification	Résistance à la traction	(Après 1 heure) Changements de di- mensions dans l'at- mosphère	Rugosité superficielle moyenne du plâtre à 10 points
Echantillons		(kg/cm <sup>2</sup> )	(-%)	(µm)
Exemple 1	10'00"	8,5	1,5	7,5
Exemple 2	8'00"	8,0	1,4	6,5
Exemple 3	9'00"	7,2	1,5	6,0
Exemple 4	10'00"	7,5	1,4	6,5
Exemple 5	8'00"	8,1	1,3	7,0
Exemple 6	8'00"	8,7	1,2	6,2
Exemple 7	7'00"	9,0	1,3	6,8
Exemple 8	10'00"	8,3	1,5	7,2
Exemple Comparatif 1	3'30"	2,9	3,2	16,0
Exemple Comparatif 2	3'00"	3,1	3,0	18,0

Résistance à la traction

Suivant la norme JIS K6301 "Tensile Testing", on a préparé un spécimen n° 2 en forme d'haltère. Avec un dispositif autographe (fabriqué par Shimadzu Corporation), on a soumis cet échantillon à traction à ses deux extrémités jusqu'à ce qu'il se rompe, en déterminant de la sorte sa résistance à la traction jusqu'à rupture.

Changement de dimensions dans l'air

Suivant les normes de la American Dental Association, N° 19, on a préparé une plaque formant échantillon en pétrissant une matière à la température ambiante de 23°C et sous une humidité de 50% pendant 15 minutes, puis en la retirant du moule. Cet échantillon a été pourvu de deux marques de repère. Ensuite, la distance entre les deux marques a été mesurée en utilisant un appareil d'une précision de 1/1000-mm (comparateur fabriqué par Shimadzu Corporation), cette distance étant désignée par A. Une heure plus tard, on l'a à nouveau mesurée, la distance étant alors désignée par B. Ensuite, on a constaté le changement des dimensions par l'équation suivante :  
Changement de dimensions (contraction linéaire) =  $(A - B)/A \times 100$ .

Rugosité superficielle moyenne à 10 points du plâtre

Suivant la norme JIS B0601, on a obtenu un moule avec un plan de verre. On a déversé dans le moule un plâtre dur ("New Plastone", marque, fabrication de la GC Dental Industrial Corp. et correspondant à la norme JIS T6605), avec ensuite prise dans une atmosphère à 100 % d'humidité, l'échantillon ayant fait prise étant enlevé une heure plus tard. Après un jour, il a été testé pour ce qui concerne sa rugosité superficielle en utilisant une machine de mesure "Surfcorder SE-40H", marque, fabrication de la Koska Kenkyusho.

En partant des résultats obtenus, on a noté que la matière pour empreinte à base d'alginate de l'Exemple Comparatif 1, qui est utilisée, d'une manière générale, à titre de matière pour empreinte dentaire, est sujette à se déchirer du fait de sa résistance à la traction diminuée.

Les matières pour empreinte à base d'alginate comparatives subissent des changements de dimensions si importants dans l'air qu'ils se contractent fortement lors d'une exposition à l'atmosphère.

Pour cette raison, on doit verser le plâtre dur en place juste après la prise des empreintes. Ensuite, le modèle en plâtre résultant est retiré du moule dans une atmosphère à 100 % d'humidité avec une aussi haute précision que possible.

5                    La rugosité superficielle du plâtre est inévitablement affectée par le plâtre coulé dans les matières pour empreinte à base d'alginate gélifiées, comparatives, puisque le plâtre (sulfate de calcium dihydraté ou hémihydraté) servant de matière pour le modèle est utilisé à titre d'agent gélifiant.

10                   Les nouvelles matières aqueuses pour impression suivant la présente invention montrent une résistance à la traction d'environ 2,5 à 3 fois celle des matières pour empreinte à base d'alginate traditionnelles ; il est peu vraisemblable que le APVA gélifié se déchire. Les changements de dimensions dans l'air sont réduites à  
15                   1/2 à 1/3 avec des perfectionnements en ce qui concerne la prévision des dimensions, et la rugosité superficielle moyenne à 10 points du plâtre est améliorée. Il est ainsi possible de préparer des modèles en plâtre d'une grande précision de dimensions, pouvant être obtenus par une matière aqueuse pour empreinte, présentant des propriétés  
20                   inconnues jusqu'à présent.

                    La présente invention prévoit donc une matière pour empreinte aqueuse, particulièrement nouvelle, non sujette à une déchirure et donnant un modèle en plâtre présentant une surface lisse et d'une haute précision des dimensions.

25

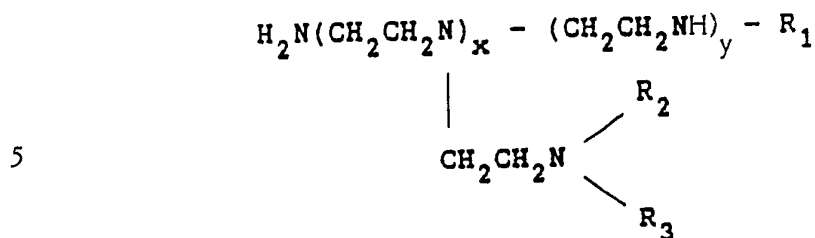
### REVENDEICATIONS

1. Composition pour empreinte dentaire, caractérisée en ce qu'elle est composée principalement d'un alcool polyvinylique acétoacétylé avec des agents gélifiants et des charges.

5                    2. Composition pour empreinte dentaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, à titre de composant principal, 4 à 40 % en poids d'un alcool polyvinylique acétoacétylé ayant un degré d'acétoacétylation de 0,5 à 15 moles %, un degré de polymérisation de 100 à 1500, et des composants additionnels  
10 à raison de 1 à 20 % en poids d'agents gélifiants et de 20 à 80 % en poids de charges.

3. Matière pour empreinte dentaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend une Matière A formée d'une pâte contenant 2 à 20 % en poids d'un alcool polyvinylique acétoacétylé ayant un degré d'acétoacétylation de 0,5 à 15 moles % et  
15 un degré de polymérisation de 100 à 1500, et 5 à 60 % en poids d'une charge, le reste étant constitué par de l'eau, et une Matière B formée par une pâte contenant de 0,5 à 15 % en poids d'agents gélifiants et de 5 à 60 % en poids de charges, le restant étant de l'eau.

20                    4. Matière pour empreinte dentaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les agents gélifiants sont constitués par un ou plusieurs membres choisis dans le groupe comprenant des composés contenant un groupe aldéhyde ou un groupe dialdéhyde, tels que l'acétoaldéhyde, le propionaldéhyde,  
25 le crotonaldéhyde, le glyoxal, le malondialdéhyde, le glutaraldéhyde et le dialdéhyde amidon, des composés contenant un groupe hydrazide, tels que le carbodihydrazide, le dihydrazide oxalique, le dihydrazide malonique, le dihydrazide succinique, le dihydrazide adipique, le dihydrazide sébacique, le dihydrazide dodécane dioïque, le dihydrazide isophtalique, le dihydrazide téréphtalique, le dihydrazide glycolique et l'hydrazide  
30 polyacrylique, et des composés contenant un groupe amino, tels que des composés de diamine, par exemple la diéthylènetriamine, le triéthylènetétramine, la menthènediamine, l'isophoronediamine et une polyéthylèneimine ayant un poids moléculaire de 300 à 100.000 et représentée  
35 par la formule générale suivante :



10 dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent chacun H ou  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  et x et y sont des nombres entiers, ainsi que des composés de polyamine, la L-lysine, l'hydroxylysine, la L-arginine, la L-ornithine, etc.

15 5. Matière pour empreinte dentaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les charges comprennent un ou plusieurs membres choisis dans le groupe comprenant l'oxyde de titane, la silice, l'alumine et le sulfate d'aluminium basique, ayant tous une taille moyenne des particules de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  et une valeur de pH de 7,0 ou moins.



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 9100560  
BO 3088

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)
A	GB-A-2 172 891 (HOECHST GOSEI KABUSHIKI KAISHA)  -----		A61K6/10
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
LA HAYE		16 MARS 1992	
G COUSINS-VAN STEEN			
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant			

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

BE 9100560  
BO 3088

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

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16/03/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2172891	01-10-86	JP-C- 1513688	24-08-89
		JP-A- 61220656	30-09-86
		JP-B- 63063230	06-12-88
		JP-C- 1513689	24-08-89
		JP-A- 62011456	20-01-87
		JP-B- 63063231	06-12-88
		JP-A- 62112604	23-05-87
		DE-A, C 3609928	09-10-86
		FR-A- 2579604	03-10-86
		US-A- 4708821	24-11-87
-----			