

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/104563 A2

(43) Date de la publication internationale
9 août 2012 (09.08.2012)

(51) Classification internationale des brevets :
A61K 6/027 (2006.01) A61K 6/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050238

(22) Date de dépôt international :
3 février 2012 (03.02.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1150866 3 février 2011 (03.02.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : S.A.S.
CERAVERBIOTECH [FR/FR]; Avenue de la Dame
Jeanne, Parc d'Activités de la Dame Jeanne, F-60128
Plailly (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DE LAM-
BERT, Bertrand [FR/FR]; 8 rue Saint Lazare, F-60300
Senlis (FR). BLANQUAERT, Daniel [FR/FR]; 31 rue de
Liège, F-75008 Paris (FR).

(74) Mandataire : CAPRI; 33 rue de Naples, F-75008 Paris
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : DENTAL CEMENT COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE CIMENT DENTAIRE.

(57) Abstract : Dental cement composition comprising Portland cement at more than 50% by weight, characterized in that it further comprises a polymer chosen from styrene, vinyl and acrylic polymers bearing a sulphonate function.

(57) Abrégé : Composition de ciment dentaire comprenant du ciment de Portland à plus de 50% en poids, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère choisi parmi les polymères styrénique, vinylique et acrylique porteurs d'une fonction sulfonate.



WO 2012/104563 A2

Composition de ciment dentaire

La présente invention concerne une composition de ciment dentaire comprenant du ciment de Portland de manière majoritaire. Une telle composition de ciment dentaire est utilisée pour obturer des cavités réalisées, par exemple par fraisage, dans des dents, et en particulier celles du système canalaire et les caries profondes. Les dentistes ont de plus en plus recours à de telles compositions de ciment dentaire à base de ciment de Portland, car il présente une bonne biocompatibilité et assure une bonne étanchéité, formant ainsi une barrière contre les infections générées par des micro-organismes.

Dans l'art antérieur, on connaît déjà les documents US-4 515 547, US-5 769 638, EP-1 531 779 et WO 2010/034938. Dans ce dernier document, la composition de ciment dentaire comprend 64% de ciment de Portland (ou clinker de Portland), 3% de gypse naturel, 15% de carbonate de calcium en tant que liant et 18% de chlorure de baryum en tant qu'opacifiant. Cette composition de ciment dentaire est censée présenter un avantage par rapport aux compositions de ciment de l'art antérieur, et notamment en ce qui concerne le temps de prise plus court et un malaxage et une manipulation plus aisée. Il est également mentionné dans ce document que cette composition de ciment dentaire répond aux propriétés normalement requises, à savoir le scellement hermétique de toutes cavités, en particulier celles du système canalaire et les caries profondes, la biocompatibilité, la stimulation de la régénération des tissus périapicaux, le durcissement sans être affecté par l'humidité, la stabilité volumétrique, pas de corrosion ni d'activité électrochimique, pas de coloration de la dent ni des tissus adjacents, une manipulation clinique aisée, et une opacité radiologique différente de celle de la dentine. Certaines de ces propriétés sont assurées par le ciment de Portland, d'autres par le chlorure de baryum comme l'opacité radiologique. Le carbonate de calcium assure une manipulation aisée, du fait de ses propriétés de liants. Le document WO 2010/034938 ne

donne aucune indication chiffrée quant au temps de prise réduit par rapport à l'art antérieur.

Il est certain que le temps de prise et la facilité de malaxage et de manipulation sont des paramètres qui sont particulièrement importants pour le praticien, à savoir le chirurgien-dentiste ou le stomatologiste. Il faut que le temps de prise soit raisonnable, c'est-à-dire largement inférieur à 1 heure. Toutefois, il ne doit pas être trop court, c'est-à-dire inférieur à 5 minutes, pour permettre au dentiste de préparer la pâte (composition + eau) et de réaliser l'obturation de la cavité dans les règles de l'art. Le temps de prise ainsi que le malaxage et la manipulation sont des paramètres qui sont mesurables dans des conditions de plasticité normales qui répondent à des normes européennes. Le malaxage et la manipulation sont des paramètres perçus par le dentiste lorsqu'il manipule le ciment additionné d'eau. La pâte (composition + eau) ne doit être ni trop pâteuse ni trop granuleuse, afin de permettre la réalisation d'une obturation dans les règles de l'art.

La présente invention a pour but de définir une nouvelle composition de ciment dentaire qui répond bien entendu aux exigences de l'art antérieur listées ci-dessus et qui permet de réduire encore davantage le temps de prise pour une plasticité donnée, sans pour autant nuire à la manipulation et au malaxage.

Ce but est atteint selon l'invention par une composition de ciment dentaire comprenant du ciment de Portland à plus de 50% en poids, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère porteur d'une fonction sulfonate. Le polymère est choisi parmi les polymères styrénique, vinylique et acrylique porteurs d'une fonction sulfonate. Ce polymère peut être présent à hauteur de 0,1 à 25% en poids. De préférence, le polymère est du polystyrène sulfonate de sodium. Ce polymère, en plus de réduire considérablement le temps de prise, procure un autre avantage lié au fait qu'il présente des propriétés antibactériennes, bactériostatiques et/ou antibiotiques. Il remplit par conséquent une double fonction, à savoir celle de réduction du temps de prise et celle d'antibactérien. De bons résultats sur ces deux dernières propriétés ont été obtenus avec du polystyrène sulfonate

de sodium présentant une masse moléculaire de l'ordre de 70 000 grammes/mole et 500 000 grammes/mole. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le polymère court de 70 000 grammes/mole.

Outre le ciment de Portland et le polymère porteur de fonction sulfonate, la composition peut également comprendre du gypse, un opacifiant tel que du ZrO_2 ou du $BaSO_4$, et/ou un liant comme le formiate, l'ascorbate et/ou le gluconate, par exemple de calcium. L'ascorbate de calcium est déjà connu et utilisé pour le traitement de la carence en vitamine C. Le gluconate de calcium est déjà connu et utilisé pour le traitement de l'hypocalcémie.

Une formulation générale pour la composition de ciment dentaire de l'invention peut comprendre :

- de 60 à 95% en poids de ciment de Portland,
- de 0.1 à 25% en poids de polystyrène sulfonate de sodium,
- de 0.1 à 5% de gypse,
- de 0.1 à 25% de $BaSO_4$,
- de 0.1 à 25% de formiate de calcium.

Une formulation préférée pour la composition de ciment dentaire de l'invention peut comprendre :

- de 70 à 80% en poids de ciment de Portland,
- de 1 à 15% en poids de polystyrène sulfonate de sodium,
- de 2 à 5% de gypse,
- de 10 à 25% de $BaSO_4$,
- de 1 à 15% de formiate de calcium.

Bien entendu à la place du polystyrène sulfonate de sodium, on peut utiliser dans le cadre de l'invention un polyvinyle sulfonate ou polyacrylique sulfonate, par exemple de sodium ou d'un autre élément compatible.

L'esprit de l'invention réside sur le fait d'utiliser un polymère particulier, porteur d'une fonction sulfonate pour remplir une double fonction avantageuse, à savoir celle de réduction du temps de prise et de neutralisation ou destruction de bactéries ou micro-organismes.

La présente invention sera maintenant illustrée au moyen de plusieurs exemples de composition de ciment dentaire, dont certaines conformes à la présente invention. Les valeurs qui seront données ci-dessous sont exprimées en % par poids. Les temps de prise ont été déterminés selon la norme NF EN ISO6876:2003.

EXEMPLE 1

Une composition de ciment dentaire qui est hors du cadre de l'invention a été réalisée, comprenant 75,5% de ciment de Portland, 3,5% de gypse et 21% de ZrO_2 . La plasticité, à savoir le rapport eau/composition a été fixée à 0,37, correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 48 minutes. Cette composition ne contient pas de polymère porteur de fonction sulfonate préconisé par la présente invention.

EXEMPLE 2

Une composition de ciment dentaire selon l'invention a été réalisée, comprenant 71% de ciment de Portland, 3,2% de gypse et 19,8% de ZrO_2 , 3% d'ascorbate de calcium, et 3% de polystyrène sulfonate de sodium ayant une masse moléculaire de 500 000 grammes/mole. Cette composition a été mélangée avec de l'eau avec un rapport eau/composition de 0,37, correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 29 minutes.

EXEMPLE 3

Une composition de ciment dentaire selon l'invention a été réalisée, comprenant 71% de ciment de Portland, 3,2% de gypse et 19,8% de ZrO_2 , 3% de gluconate de calcium, et 3% de polystyrène sulfonate de sodium ayant une masse moléculaire de 70 000 grammes/mole. Cette composition a été mélangée avec de l'eau avec un rapport eau/composition de 0,37, correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 25 minutes.

EXEMPLE 4

Une composition de ciment dentaire selon l'invention a été réalisée, comprenant 71% de ciment de Portland, 3,2% de gypse et 19,8% de ZrO_2 , 3% d'ascorbate de calcium, et 3% de polystyrène sulfonate de sodium ayant une masse moléculaire de 70 000 grammes/mole. Cette composition a été mélangée avec de l'eau avec un rapport eau/composition de 0,37, correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 14 minutes.

EXEMPLE 5

Une composition de ciment dentaire selon l'invention a été réalisée, comprenant 76,8% de ciment de Portland, 3,2% de gypse et 10% de $BaSO_4$, 10% de formiate de calcium, sans polymère. Cette composition a été mélangée avec de l'eau avec un rapport eau/composition de 0,37, correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 27 minutes.

EXEMPLE 6

Une composition de ciment dentaire selon l'invention a été réalisée, comprenant 86,8% de ciment de Portland, 3,2% de gypse et 10% de $BaSO_4$, sans polymère et sans liant. Cette composition a été mélangée avec de l'eau avec un rapport eau/composition de 0,35, correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 41 minutes.

EXEMPLE 7

Une composition de ciment dentaire selon l'invention a été réalisée, comprenant 74,8% de ciment de Portland, 3,2% de gypse et 10% de $BaSO_4$, 10% de formiate de calcium, et 2% de polystyrène sulfonate de sodium ayant une masse moléculaire de 70 000 grammes/mole. Cette composition a été mélangée avec de l'eau avec un rapport eau/composition de 0,325,

correspondant à une plasticité normale selon les normes européennes en vigueur. Le temps de prise a été mesuré à 16 minutes.

On peut ainsi constater que les compositions de ciment dentaire selon l'invention des exemples 2, 3 et 4 présentent des temps de prise largement inférieurs à la composition de ciment dentaire de l'exemple 1 qui est hors cadre de l'invention. L'exemple 4 procure le meilleur résultat en terme de temps de prise, à savoir 14 minutes, qui n'est ni trop long ni trop court pour un dentiste.

Les exemples 5, 6 et 7 démontrent que le polystyrène sulfonate de sodium a un effet positif sur le temps de prise, de même que le liant (formiate de calcium). Le temps de prise passe de 41 minutes sans polymère ni liant, à 27 minutes avec le liant mais sans polymère, puis à 16 minutes avec le polymère et le liant. Le temps de prise peut être abaissé jusqu'à environ 10 minutes en réduisant la granulométrie des composants à environ 10 micromètres ou moins. La granulométrie du polymère peut éventuellement être supérieure, car le broyage en particule très fine peut affecter les chaînes de polymères. Avec une telle granulométrie, on obtient des valeurs de résistance à la compression de l'ordre de 90 +/- 10 mega Pascals, selon la norme NF EN ISO9917-1 :2008.

Sans sortir du cadre de l'invention, la proportion de ciment de Portland peut varier de 60 à 95% en poids, de préférence de 70 à 80% en poids, la proportion de polystyrène sulfonate de sodium peut varier de 0,1 à 25% en poids, de préférence de 1 à 5% en poids, la proportion de gypse peut varier de 0,1 à 5% en poids, de préférence de 1 à 5% en poids, la proportion de ZrO₂ peut varier de 0,1 à 25% en poids, de préférence de 5 à 15% en poids, la proportion d'ascorbate et/ou de gluconate de calcium peut varier de 0,1 à 25% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids. L'ascorbate et le gluconate peuvent être mélangés ou utilisés séparément. A la place du ZrO₂ et/ou du BaSO₄, on peut utiliser un autre opacifiant, à condition qu'il soit compatible et non toxique. On peut envisager de se passer du gypse dans certaines formulations. On peut également se passer de l'ascorbate et/ou du

gluconate dans certaines formulations. On peut remplacer l'ascorbate et/ou le gluconate par un autre liant, à condition qu'il soit compatible et non toxique, par exemple le formiate de calcium. Le polystyrène sulfonate de sodium peut être remplacé par un autre polymère porteur de la fonction sulfonate.

Une composition préférentielle comprend 74,8% en poids de ciment de Portland, 3,2% en poids de gypse, 10% en poids de formiate de calcium, 10% en poids de BaSO_4 et 2% en poids de polystyrène sulfonate de sodium ayant une masse moléculaire de l'ordre de 70 000 grammes/mole. La granulométrie des composants, excepté le polymère, est de 10 micromètres ou moins.

Grâce à l'invention, on obtient une composition de ciment dentaire présentant à la fois un temps de prise réduit et des propriétés antibactériennes.

Revendications

1.- Composition de ciment dentaire comprenant du ciment de Portland à plus de 50% en poids, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère choisi parmi les polymères styrénique, vinylique et acrylique porteurs d'une fonction sulfonate.

5

2.- Composition selon la revendication 1, comprenant 0,1 à 25% en poids dudit polymère.

3.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est du polystyrène sulfonate de sodium.

10

4.- Composition selon la revendication 3, dans laquelle le polystyrène sulfonate de sodium présente une masse moléculaire de l'ordre de 70 000 grammes/mole.

15

5.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant du gypse.

6.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un opacifiant, tel que du ZrO_2 ou du $BaSO_4$.

20

7.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un liant, avantageusement du formiate, de l'ascorbate et/ou du gluconate, et de préférence du formiate de calcium.

25

8.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les différents constituants de la composition, hormis éventuellement le polymère, présentent une granulométrie inférieure à environ 10 micromètres.

30

9.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant un temps de prise de l'ordre de 10 minutes et une résistance à la compression d'environ 90 méga Pascals.

5 10.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

- de 60 à 95% en poids de ciment de Portland,
- de 0.1 à 25% en poids de polystyrène sulfonate de sodium,
- de 0.1 à 5% de gypse,
- 10 - de 0.1 à 25% de BaSO₄,
- de 0.1 à 25% de formiate de calcium.

11.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

- 15 - de 70 à 85% en poids de ciment de Portland,
- de 0.1 à 5% en poids de polystyrène sulfonate de sodium,
- de 1 à 5% de gypse,
- de 5 à 15% de BaSO₄,
- de 0.1 à 15% de formiate de calcium.

20

* * *