



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION, : 1005043A3

NUMERO DE DEPOT : 09200449

Classif. Internat. : A61K C09J

Date de délivrance le : 30 Mars 1993

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 15 Mai 1992 à 15H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CG CORPORATION
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 : ADHESIF POUR DENTINE.

INVENTEUR(S) : Imai Yohji, No. 1-22-14, Noborito, Chiba-shi, Chiba-ken (JP);Kusakai Shigenobu, No.14-1 Fuyuki, Koto-ku, Tokyo (JP)

PRIORITE(S) 19.06.91 JP JPA17340791

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 30 Mars 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'Administration

"Adhésifs pour dentine"

La présente invention concerne un adhésif pour dentine et se rapporte plus spécialement à un adhésif particulièrement efficace pour la dentine des dents et
5 faisant usage d'une couche d'accrochage caractérisée en ce qu'elle contient un sel métallique.

En thérapeutique dentaire, la force de liaison du corps, spécialement de la dentine, d'une dent par rapport à d'autres matières, telles que des polymères,
10 des métaux ou des porcelaines, doit être améliorée. A cette fin, on a déjà proposé en pratique différentes formes d'adhésifs.

De tels adhésifs dentaires sont représentés par :

- une composition adhésive comprenant (1) un
15 monomère méthacrylate susceptible d'une polymérisation radicalaire, (2) un mélange de peroxyde de benzoyle et d'une amine tertiaire aromatique, avec ou sans sel d'acide sulfinique, servant de catalyseur de polymérisation, et (3) une charge,

20 - ou bien une composition adhésive comprenant (1) un monomère méthacrylate susceptible d'une polymérisation radicalaire, (2) initiateur de photopolymérisation comprenant de la camphre quinone servant de photosensibilisateur, et une amine agissant à titre d'agent de
25 réduction, par exemple du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, et (3) une charge, et

- une composition adhésive comprenant (1) un
30 monomère méthacrylate susceptible d'une polymérisation radicalaire, (2) de l'anhydride 4-méthacryloyloxyéthoxycarbonyl phtalique (4-META) servant de monomère

accélération l'adhérence, et (3) un oxyde partiel de tributyl borane (TBBO) agissant à titre de catalyseur de polymérisation, et du PMMA servant de charge.

5 Dans les compositions adhésives traditionnelles, connues jusqu'à présent en pratique, on utilise différents composés à titre d'initiateurs de polymérisation pour des polymères susceptibles d'une polymérisation radicalaire. Toutefois on n'obtient pas une force de liaison suffisante, sauf dans le cas de l'utilisation
10 du TBBO. En vue d'une meilleure adhérence, on a proposé d'utiliser des monomères favorisant l'adhérence ou des monomères montrant une affinité pour la dentine, par exemple des monomères contenant le groupe carboxyle, tels que l'acide 4-méthacryloyloxyéthoxycarbonyl
15 phtalique (4-MET) ou son anhydride (4-META), et l'acide 10-méthacryloyloxydécyloxy malonique (MAC-10), et des monomères contenant un groupe d'acide phosphorique, tels que le phosphate diacide de 10-méthacryloyloxydé-
20 cyle, mais aucun de ces produits n'a été convenablement efficace pour la dentine.

Parmi les adhésifs traditionnels, les systèmes à base de TBBO sont excellents, mais un problème associé à un tel système est que l'on doit utiliser le TBBO en de grandes quantités, à savoir 10% ou plus, par rapport
25 au monomère, et ce pour n'obtenir qu'un durcissement lent. Un autre problème est que ces systèmes ne peuvent être utilisés pratiquement qu'avec le monomère formé par le méthacrylate de méthyle, c'est-à-dire que ces systèmes ne peuvent pas être utilisés en combinaison
30 avec des diméthacrylates. En outre, le traitement préalable de la dentine soulève un problème embarrassant en ce sens que l'émail doit être préalablement traité par de l'acide phosphorique, et que la dentine doit être préalablement traitée avec une solution
35 d'acide citrique contenant du chlorure ferrique. Pour

résoudre ces problèmes inhérents au TBBO, il est nécessaire d'élaborer un système différent d'amorçage de la polymérisation. Des initiateurs à base de peroxyde de benzoyle/amine tertiaire aromatique/sel d'acide sulfinique sont considérés comme efficaces pour la liaison à une dentine, mais ces méthodes disponibles, telles que présentées dans les demandes de brevet japonais nos.56-33363 et 59-15468, ne parviennent pas à assurer une force de liaison suffisante à une dentine.

Outre ce qui a été décrit, on a constaté que des initiateurs à base d'un dérivé d'acide (thio) barbiturique/sel de cuivre/ion chlore sont particulièrement efficaces pour une liaison à une dentine - voir par exemple "Dental Material And Equipment", Vol.8, Edition Spéciale No.14, pages 89-90 (1989). Toutefois, ces initiateurs soulèvent le même problème embarrassant que celui rencontré dans le cas du TBBO. On n'obtient pas non plus de force de liaison suffisante quelconque, et il reste beaucoup à désirer sous ce rapport.

Suivant la présente invention, une autre amélioration dans la force de liaison et un traitement préalable plus simplifié ont été maintenant atteints grâce à l'utilisation d'une combinaison d'un initiateur de polymérisation contenant ce dérivé d'acide (thio) barbiturique en tant que l'un des composants, avec un agent d'accrochage.

De façon plus particulière, la présente invention apporte une solution aux problèmes mentionnés ci-dessus, par l'application, sur une dentine, d'une couche d'accrochage comprenant les sels de cuivre, de fer ou de cobalt et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), et application, par dessus la couche d'accrochage, de l'une des compositions suivantes en vue d'un durcissement :

- (1) une composition de durcissement comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur à base d'un dérivé d'acide (thio) barbiturique/sel de cuivre/ion chlore,

5 - (2) une composition de durcissement comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur à base de camphre quinone/dérivé d'acide (thio) barbiturique/sel de cuivre/ion chlore, et

10 - (3) une composition de durcissement comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur à base de camphre quinone/dérivé d'acide (thio) barbiturique.

Des exemples des sels de cuivre, de fer et de cobalt, ajoutés à l'agent d'accrochage HEMA, sont les chlorures, les nitrates, les sulfates, les acétates,
15 les acrylates, les méthacrylates, les sels d'acides organiques, des complexes organiques, tels que de l'acétylacétone, etc. Ces sels de composés métalliques polyvalents peuvent avoir n'importe quel indice désiré de valence. Des exemples typiques de sels de cuivre
20 sont le chlorure cuivrique, le nitrate de cuivre, l'acétate de cuivre, l'acrylate de cuivre, le méthacrylate de cuivre et l'acétylacétone cuivre.

Les sels de fer utilisés, à titre d'exemples, sont le chlorure ferrique, le nitrate ferrique, le sulfate
25 ferrique, l'acrylate de fer, le méthacrylate de fer et l'acétylacétone fer, tandis que les sels de cobalt sont normalement le chlorure de cobalt (II), le nitrate de cobalt (II), l'acétate de cobalt (II), l'acrylate de cobalt, le méthacrylate de cobalt et l'acétylacétone
30 cobalt. Comme on le notera dans les Exemples présentés par la suite, on obtiendra les meilleurs résultats si la quantité du sel métallique ajouté à l'agent d'accrochage se situe dans l'intervalle de 0,0005 à 0,05% en poids pour le sel de cuivre et de 0,005 à 0,5% en poids
35 pour le sel de fer ou le sel de cobalt.

L'agent d'accrochage a une concentration en HEMA se situant dans l'intervalle d'environ 1 à 50%, de préférence d'environ 5 à 40%, et on peut l'utiliser sous la forme d'eau ou d'un liquide mixte comprenant de
5 l'eau et un solvant organique miscible à l'eau, comme l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone et le tétrahydrofuranne. Outre le HEMA, cet agent d'accrochage peut contenir un monomère contenant le groupe carboxyle ou le groupe phosphorique, susceptible d'une polymérisa-
10 tion radicalaire, et ce en une quantité telle qu'il puisse se dissoudre dans l'agent d'accrochage.

Dans le but de renforcer une dentine, on peut incorporer dans l'agent d'accrochage, un additif tel que du fluorure de sodium, en une quantité telle qu'il
15 puisse être dissous dans l'agent d'accrochage.

Outre le HEMA, on peut utiliser, par exemple, du méthacrylate d'hydroxypropyle, du méthacrylate de 2,3-dihydroxypropyle et de la N-vinylpyrrolidone, à titre de monomères miscibles à l'eau, auxquels on ajoute le
20 sel métallique, et le HEMA peut être partiellement ou totalement substitué par les composés ci-dessus. L'agent d'accrochage peut être un type de formulation liquide à une seule phase ou à deux phases que l'on peut utiliser en combinaison.

25 Le dérivé d'acide (thio) barbiturique utilisé pour amorcer la polymérisation peut, par exemple, être l'un des acides 1,3,5-triméthyl-, 1,3,5-triéthyl-, 1,3-diméthyl-5-éthyl-, 1,5-diméthyl-, 1-méthyl-5-éthyl, 1-méthyl-5-propyl-, 5-éthyl-, 5-propyl-, 5-butyl-, 1-
30 benzyl-5-phényl-, 1-cyclohexyl-5-éthyl-(thio)barbituriques.

La source de l'ion chlore que l'on utilise peut, par exemple, être constituée par des chlorhydrates de métaux, tels que du chlorure cuivrique, du chlorure
35 ferrique et du chlorure de cobalt (II), ainsi que par

des chlorhydrates de triéthylamine, de propylamine et de butylamine, et des sels d'ammonium quaternaire, tels que le chlorure de méthacryloylcholine et le chlorure de triéthylbenzylammonium. On peut utiliser de tels
5 initiateurs de polymérisation avec un peroxyde, tel que du peroxyde de benzoyle et/ou un sel d'acide sulfinique, tel que le sel sodique d'acide toluène sulfinique, ou bien on peut les utiliser en combinaison.

Suivant la présente invention, la couche d'accro-
10 chage est appliquée sur la surface d'une dent, avec ensuite un séchage, et l'application, par dessus cette couche d'accrochage, de l'une des compositions suivantes: (1) une composition de durcissement comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur à base de dérivé
15 d'acide (thio)barbiturique/sel de cuivre/ion chlore, (2) une composition de durcissement comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur à base de camphre quinone/dérivé d'acide (thio) barbiturique/sel de cuivre/ion chlore, et (3) une composition de durcissement
20 comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur à base de camphre quinone/dérivé d'acide (thio) barbiturique. Toutefois, il est à noter que la composition utilisée n'est pas critique, si elle est durcie de façon efficace par l'un de ces initiateurs.
25 La composition de durcissement peut être constituée par une résine en soi, ou par un agent de liaison pour une résine composite, ou par un adhésif servant d'agent de support. De ce fait, la présente invention n'est pas limitée aux Exemples présentés par la suite.

30 Comme on l'a déjà mentionné, une dentine peut être préalablement traitée en vue de sa liaison, par une solution aqueuse d'acide phosphorique, d'acide citrique, de tétra-acétate d'éthylène diamine ou d'acide citrique, contenant du chlorure cuivrique ou ferrique,
35 mais en vue d'un traitement simultané de l'émail et des

propriétés adhésives à celui-ci, une préférence est donnée à l'utilisation d'une solution aqueuse à environ 5-40% d'acide phosphorique.

5 La présente invention sera maintenant expliquée de façon plus particulière mais de manière non exclusive, avec référence aux Exemples suivants. Avant de présenter les Exemples, la méthode de mesure de la force ou robustesse de liaison sera d'abord expliquée.

10 (1) Une dent antérieure de bovin a été découpée suivant son côté labial pour mettre à nu la surface de dentine, puis elle a été polie en utilisant un papier émeri no.600 pour préparer une surface d'essai. Après traitement avec une solution aqueuse d'acide phosphorique pendant 30 secondes, lavage à l'eau et séchage, on
15 a appliqué sur cette surface un ruban adhésif en matière plastique comportant des pores d'un diamètre de 5mm pour former le revêtement. La couche d'accrochage suivant la présente invention a ensuite été appliquée par-dessus la surface d'essai, avec ensuite un séchage.
20 On a ensuite placé, sur la couche d'accrochage, une pâte obtenue par mélange d'un composant liquide contenant du méthacrylate de méthyle (MMA) avec 5% de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, et 0,003% de chlorure cuivrique avec un composant pulvérulent contenant du
25 méthacrylate de polyméthyle (PMMA) avec 2% d'un dérivé d'acide (thio) barbiturique suivant un rapport de 1/1, pour y lier une tige en matière acrylique. On a laissé reposer l'échantillon à la température ambiante pendant 30 minutes, puis on l'a immergé dans de l'eau distillée
30 à 37°C pendant 24 heures supplémentaires, et finalement on l'a soumis à un essai de traction pour mesurer la force ou résistance de liaison.

(2) Après application de la couche d'accrochage sur la surface d'essai d'après le procédé suivant (1),
35 on a préparé un liquide A comprenant un monomère

méthacrylate/un sel de cuivre/des ions chlore et un liquide B constitué par un dérivé d'acide (thio) barbiturique/éthanol. Ces liquides ont été mélangés ensemble dans un rapport de 1/1 pour préparer un agent de liaison qui a été, à son tour, appliqué sur la couche d'accrochage. Après séparation des composants volatils par évaporation sous une basse pression d'air, on a placé sur l'agent de liaison, un élément d'espace-
10 présentant des pores d'un diamètre de 6mm, ces pores étant ensuite remplis d'une résine composite "Microrest AP" pour le durcissement. L'élément d'espacement a été enlevé, avec ensuite une liaison d'une tige acrylique sur l'agent de liaison en utilisant une résine à polymérisation instantanée. L'échantillon a été trempé
15 dans de l'eau distillée à 37°C pendant 24 heures, et il a ensuite été soumis à un essai de traction pour mesurer la force ou résistance de liaison.

(3) Après application de la couche d'accrochage sur la surface d'essai en suivant le procédé d'après
20 (1), on a préparé un liquide A consistant en un monomère méthacrylate/sel de cuivre/ions chlore/camphre quinone, et un liquide B consistant en un dérivé d'acide (thio) barbiturique/éthanol. Ces liquides ont été mélangés ensemble suivant un rapport de 1/1 pour
25 préparer un agent de liaison qui a été ensuite appliqué sur la couche d'accrochage, ceci étant suivi par l'évaporation des composants volatils à une basse pression d'air. Après cela, l'agent de liaison a été soumis à une irradiation par une lumière provenant d'un
30 dispositif d'irradiation GC Light VL-1 (fabriqué par GC Corporation) pendant 30 secondes. On a ensuite placé un élément d'espacement en caoutchouc de silicone, d'une épaisseur de 1mm, comportant des pores d'un diamètre de
35 6mm, sur l'agent de liaison, avec ensuite remplissage

des pores par une résine composite Graft LC. Un durcissement s'effectuait ensuite grâce à une irradiation de lumière pendant 60 secondes, suivie par les procédés suivant (2).

5 (4) Les procédés suivant (3) ont été suivis sauf qu'un liquide A consistant en un monomère méthacrylate/camphre quinone et qu'un liquide B consistant en un dérivé d'acide (thio) barbiturique/éthanol ont été
10 préparés et mélangés ensemble dans un rapport de 1/1 pour former un agent de liaison.

Exemple 1

On a appliqué sur une dentine, une couche d'accrochage comprenant 0,003g de chlorure cuivrique, 35g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) et 65g d'eau,
15 cette dentine ayant été traitée par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique, et l'essai de traction a été réalisé avec de l'acide 5-butylbarbiturique suivant les procédés expliqués dans (1). On a obtenu une force de liaison de 14,0 MPa.

20 Exemple 2

On a suivi le procédé de l'Exemple 1 sauf que l'on a traité une dentine avec une solution aqueuse à 40%, et non pas à 10%, d'acide phosphorique. On a obtenu une force de liaison de 13,2 MPa.

25 Exemple comparatif 1

On a suivi le procédé de l'Exemple 1 sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique mais sans enrobage par un agent d'accrochage quelconque. On a obtenu une force de
30 liaison de 4,5 MPa.

Exemple comparatif 2

On a suivi le procédé de l'Exemple 1 sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 40% d'acide phosphorique mais sans enrobage par un agent

d'accrochage quelconque. On a obtenu une force de liaison de 1,6 MPa.

Exemple comparatif 3

5 On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et que l'on a utilisé un agent d'accrochage de l'Exemple 1 dont le chlorure cuivrique a été séparé. On a obtenu une force de liaison de 5,8 MPa.

10 Exemple 3

On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et que l'on a utilisé un agent d'accrochage suivant l'exemple 1, contenant 0,1g de chlorure cuivrique. On a obtenu une force de liaison de 6,1 MPa.

Exemple 4

20 On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et que l'on a employé un agent d'accrochage comprenant 0,003g de chlorure cuivrique et 100g de HEMA. On a obtenu une force de liaison de 8,0 MPa.

Exemple 5

25 On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et qu'on a employé un agent d'accrochage comprenant 0,003g de chlorure cuivrique, 65g de HEMA et 35g d'eau. On a obtenu une force de liaison de 10,6 MPa.

Exemple 6

35 On a suivi le procédé de l'Exemple 1 sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 40% d'acide phosphorique et que l'on a employé un agent d'accrochage comprenant 0,07g de chlorure ferrique, 35g

de HEMA et 65g d'eau. On a obtenu une force de liaison de 13,5 MPa.

Exemple 7

5 On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 40% d'acide phosphorique, et que l'on a employé un agent d'accrochage comprenant 1g de chlorure ferrique, 35g de HEMA et 65g d'eau. On a obtenu une force de liaison de 7,3 MPa.

10 Exemple 8

On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et que l'on a employé un agent d'accrochage comprenant 0,01g de chlorure ferrique, 35g de HEMA et 65g d'eau. On a obtenu une force de liaison de 12,8 MPa.

Exemple 9

20 On a suivi le procédé de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et que l'on a employé un agent d'accrochage comprenant 1g de chlorure ferrique, 35g de HEMA et 65g d'eau. On a obtenu une force de liaison de 6,8 MPa.

Exemple 10

25 Un agent d'accrochage consistant en 0,003g de chlorure cuivrique, 35g de HEMA et 65g d'eau a été appliqué sur une dentine qui avait été traitée par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique. Un essai de traction a été réalisé avec un liquide A comprenant 30 50g de bis-GMA, 10g de diméthacrylate de triéthylène glycol (3G), 40g de HEMA et 0,003g de chlorure cuivrique, et un liquide B comprenant 2g d'acide 5-butylbarbiturique et 98g d'éthanol suivant les procédés (2) pour obtenir la force ou résistance de liaison. On a 35 obtenu une force de liaison de 9,0 MPa.

Exemple comparatif 4

On a suivi le procédé de l'Exemple 10, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique mais sans enrobage par un agent d'accrochage quelconque. On a obtenu une force de liaison de 2,5 MPa.

Exemple comparatif 5

On a suivi le procédé de l'Exemple 10, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique et que l'on a employé un agent d'accrochage suivant l'Exemple 10 dont le chlorure cuivrique a été retiré. On a obtenu une force de liaison de 3,5 MPa.

Exemple 11

Un agent d'accrochage consistant en 0,003g de méthacrylate de cuivre, 0,02g de chlorure de méthacryloylcholine, 35g de HEMA et 65g d'eau a été appliqué en couche sur une dentine qui avait été traitée par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique. Un essai de traction a été réalisé avec un liquide A suivant l'Exemple 10, contenant en outre 1g de camphre quinone, et un liquide B consistant en 1g d'acide 1,3,5-triméthylbarbiturique et 99g d'éthanol suivant les procédés (3) pour obtenir la force ou résistance de liaison. On obtenu une force de liaison de 8,8 MPa.

Exemple comparatif 6

On a procédé a un essai de traction similaire avec un agent d'accrochage suivant l'Exemple 11, dont on avait retiré le méthacrylate de cuivre. On a obtenu une force de liaison de 4,0 MPa.

Exemple 12

Un agent d'accrochage consistant en 0,003g de chlorure cuivrique, 35g de HEMA et 65g d'eau a été appliqué en couche sur une dentine qui avait été

traitée par une solution aqueuse à 5% d'acide phosphorique. L'essai de traction a été réalisé avec un liquide A consistant en 99g de 3G et 1g de camphre quinone, et avec un liquide B consistant en 1g d'acide 1,3,5-triméthylbarbiturique et 99g d'éthanol suivant le Procédé (4) pour obtenir la force de liaison. On a obtenu une force de liaison de 8,5 MPa.

Exemple comparatif 7

On a procédé à un essai de traction similaire avec un agent d'accrochage suivant l'Exemple 12, dont on avait retiré le chlorure cuivrique. On a obtenu une force de liaison de 5,7 MPa.

Exemple 13

Un agent d'accrochage consistant en 0,003g de chlorure cuivrique, 35g de HEMA et 65g d'eau a été appliqué en couche sur une dentine qui avait été traitée par une solution aqueuse à 5% d'acide phosphorique. On a réalisé un essai de traction avec un liquide A consistant en 99g de 3G, 3g d'acide bis(2-méthacryloyloxyéthyl)phosphorique et 1g de camphre quinone, et avec un liquide B consistant en 1g d'acide 1,3,5-triméthylbarbiturique et 99g d'éthanol suivant le Procédé (4) pour obtenir la force de liaison. On a obtenu une force de liaison de 8,3 MPa.

Exemple 14

On a suivi les procédés de l'Exemple 1 sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 10% d'acide citrique pendant 60 secondes. On a obtenu une force de liaison de 13,5 MPa.

Exemple comparatif 8

On a réalisé un essai similaire en suivant l'Exemple 14 sans utilisation d'un agent d'accrochage quelconque. On a obtenu une force de liaison de 4,0 MPa.

Exemple 15

On a suivi les procédés de l'Exemple 1, sauf que l'on a traité une dentine par une solution aqueuse à 15% d'acide EDTA pendant 60 secondes. On a obtenu une force de liaison de 13,2 MPa.

5 Exemple comparatif 9

On a procédé à un essai similaire en suivant l'Exemple 15, sans utilisation d'un agent d'accrochage quelconque. On a obtenu une force de liaison de 4,0 MPa.

10 Exemple 16

Un agent d'accrochage consistant en 0,003g de chlorure cuivrique, 30g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), 30g d'éthanol et 40g d'eau, a été appliqué en couche sur une dentine qui avait été traitée par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique pour réaliser un test similaire à celui de l'Exemple 1. On a obtenu une force de liaison de 14,5 MPa.

15 Exemple 17

Un agent d'accrochage consistant en 0,003g de chlorure cuivrique, 30g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), 0,01g de fluorure de sodium et 70g d'eau a été appliqué en couche sur une dentine qui avait été traité par une solution aqueuse à 10% d'acide phosphorique en vue d'un essai semblable à celui de l'exemple 1. On a obtenu une force de liaison de 13,0 MPa.

20 Comme le sel métallique contenu dans l'agent d'accrochage est entraîné dans une dentine traitée par acide, et que le dérivé d'acide (thio) barbiturique de la composition de durcissement y est diffusé, ils forment un système redox pour générer des radicaux, en permettant ainsi à la polymérisation de HEMA et du monomère de la composition de durcissement de s'amorcer et de se développer rapidement. C'est ainsi que la polymérisation et le durcissement se développent depuis

25 30

la surface de la dentine, en arrivant à une forte adhérence.

REVENDICATIONS

1. Adhésif pour dentine, comprenant en combinaison:

5 un agent d'accrochage caractérisé en ce qu'il contient un monomère miscible à l'eau et un sel de cuivre, de fer ou de cobalt, et,

10 une composition de durcissement comprenant un monomère méthacrylate et un initiateur de polymérisation contenant, à titre de l'un de ses composants, un dérivé d'acide (thio) barbiturique.

2. Adhésif suivant la revendication 1, qui utilise un agent d'accrochage comportant une concentration en sel de cuivre de 0,0005 à 0,05% en poids.

15 3. Adhésif suivant la revendication 1, qui utilise un agent d'accrochage ayant une concentration en sel de fer ou de cobalt de 0,005 à 0,5% en poids.

20 4. Adhésif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, qui utilise un agent d'accrochage pour lequel on emploie, comme solvant, de l'eau ou un liquide mixte comprenant de l'eau et un solvant organique miscible à l'eau.

25 5. Adhésif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, qui utilise un agent d'accrochage pour lequel on emploie du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle à titre de monomère miscible à l'eau, en une concentration de 1 à 50%.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BE 9200449
BO 3695

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR

Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG(Int.Cl.5)
A	EP-A-0 305 083 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * bladzijde 3, regel 16 - bladzijde 4, regel 58 *	1-5	A61K6/083 A61K6/00 C09J4/00
A	FR-A-1 069 088 (HERAUS) * bladzijde 2, kolom 1, alinea 1 - bladzijde 5, kolom 2, alinea 2 *	1-5	
A	FR-A-1 461 381 (DEGUSSA) * bladzijde 2, kolom 1, alinea 4 - bladzijde 3, kolom 1, alinea 5 *	1-5	
A	GB-A-2 202 543 (G-C TOSHI) * conclusie 1 *	1-5	

ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK(Int.Cl.5)

A61K
C08F
C09J

DEN HAAG

Datum waarop het onderzoek werd voltooid
23 SEPTEMBER 1992

Vooronderzoeker
ANDRIOLLO G. R.

CATEGORIE VAN DE VERMELENDE LITERATUUR

X : op zichzelf van bijzonder belang
Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie
A : achtergrond van de stand van de techniek
O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum

T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
E : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum
D : in de aanvraag genoemd
L : om andere redenen vermelde literatuur

& : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 9200449
BO 3695

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd. 23/09/92
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0305083	01-03-89	US-A- 4880660 AU-A- 2002188 JP-A- 1113057	14-11-89 20-04-89 01-05-89
FR-A-1069088		Geen	
FR-A-1461381		BE-A- 663329 CH-A- 479633 DE-A- 1495520 GB-A- 1110673 NL-A- 6505490 NL-A- 7411055 US-A- 3347954	17-08-65 15-10-69 10-04-69 03-11-65 25-11-74
GB-A-2202543	28-09-88	JP-A- 63216811 DE-A- 3806740 US-A- 4880887	09-09-88 15-09-88 14-11-89