



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/12/18
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/07/04
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/10/07
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/06/16
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/004044
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/051357
 (30) Priorité/Priority: 2000/12/22 (FR00/16922)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *A61K 6/093* (2006.01),
C08K 5/55 (2006.01), *C08L 83/04* (2006.01),
A61C 13/087 (2006.01), *A61C 13/00* (2006.01)
 (72) Inventeur/Inventor:
 FRANCES, JEAN-MARC, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 RHODIA CHIMIE, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE FONCTIONNALISEE RETICULABLE ET/OU
 POLYMERISABLE PAR VOIE THERMIQUE
 (54) Title: DENTAL COMPOSITION BASED ON A FUNCTIONALISED SILICONE CROSSLINKABLE AND/OR
 POLYMERISABLE BY HEAT-PROCESS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne des compositions dentaires à base de silicone fonctionnalisée réticulable et/ou polymérisable thermiquement, et utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires, de dents artificielles et de matériaux de restauration dentaire. Les compositions dentaires comprennent au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, des charges dentaires, et un amorceur activable thermiquement comprenant un dérivé du bore de formule $(A)_x B(R')_y$.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/051357 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 6/093, C08K 5/55, C08G 77/08(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04044(22) Date de dépôt international :
18 décembre 2001 (18.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16922 22 décembre 2000 (22.12.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : FRANCES,
Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330
MEYZIEU (FR).(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 SAINT-FONS (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: DENTAL COMPOSITION BASED ON A FUNCTIONALISED SILICONE CROSSLINKABLE AND/OR POLYMERISABLE BY HEAT-PROCESS

(54) Titre : COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE FONCTIONNALISEE RETICULABLE ET/OU POLYMERISABLE PAR VOIE THERMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns dental compositions based on functionalised silicone crosslinkable and/or polymerisable by heat process, and useful for producing dental prosthesis, artificial teeth and dental restoration material. The dental compositions comprise at least a silicone crosslinkable and/or polymerisable oligomer or polymer, dental fillers, and an initiator capable of being thermally activated comprising a boron derivative of formula (A)_xB(R')_y.(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions dentaires à base de silicone fonctionnalisée réticulable et/ou polymérisable thermiquement, et utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires, de dents artificielles et de matériaux de restauration dentaire. Les compositions dentaires comprennent au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, des charges dentaires, et un amorceur activable thermiquement comprenant un dérivé du bore de formule (A)_xB(R')_y.

WO 02/051357 A1

**Composition dentaire à base d'une silicone fonctionnalisée
réticulable et/ou polymérisable par voie thermique.**

Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. Plus précisément,
5 les compositions dentaires mises au point dans le cadre de la présente invention sont à
base de silicone fonctionnalisée réticulable et/ou polymérisable, et sont utilisables pour la
réalisation de prothèses dentaires, de dents artificielles et de matériaux de restauration
dentaire.

10 A ce jour, pour réaliser des compositions dentaires pour la préparation de prothèses
dentaires ou de matériaux de restauration dentaire, on peut utiliser des résines à base
d'acrylates photopolymérisables. Ces produits '*prêt-à-formuler*' présentent toutefois à
l'utilisation des problèmes d'irritation et des problèmes potentiels de toxicité.

En outre, ces produits présentent l'inconvénient majeur d'engendrer un retrait
15 volumique important lors de leur polymérisation: ce qui rend leur utilisation complexe et
difficile pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire.
On observe notamment des problèmes d'accrochage dus au retrait volumique ou au
manque d'adhérence des polymères utilisés.

20 La présente invention a pour objet de fournir de nouvelles compositions dentaires à
base de silicone ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur. Ces nouvelles
compositions dentaires, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, ont des
qualités nettement améliorées, notamment en ce qui concerne la réduction très nette du
phénomène de retrait des matériaux et prothèses obtenus à partir desdites compositions.

25 Ces nouvelles compositions dentaires sont particulièrement intéressantes en terme
de réactivité; elles sont réticulables et/ou polymérisables par voie thermique, ce qui permet
d'utiliser des méthodes de réticulation/polymérisation classiques et de plus à des
températures inférieures à 150°C. Cette réactivité est notamment due à la présence d'un
30 nouveau type d'amorceur à base de dérivé de bore; en effet, celui-ci est actif à faible
concentration et ne nécessite avantageusement que de faibles quantités d'énergie pour
effectuer la réticulation/polymérisation.

2

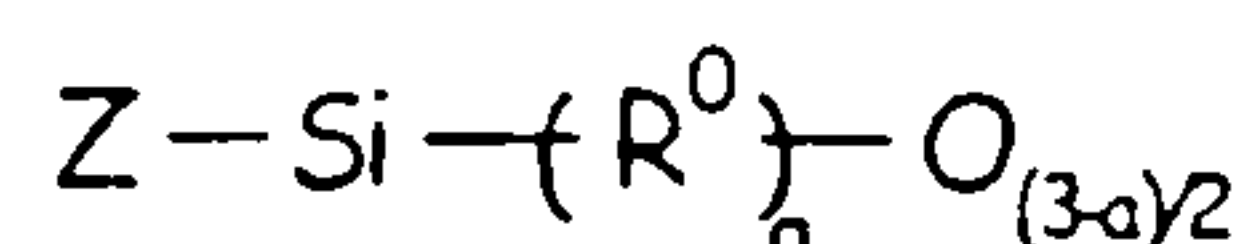
De ce fait, les compositions dentaires revendiqués se révèlent donc particulièrement avantageuses en termes d'efficacité à l'usage et en termes de rentabilité et de coût pour les procédés industriels.

La composition dentaire polymérisable et/ou réticulable thermiquement selon l'invention comprend :

(1) 1 à 94,999% en poids d'au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant:

10

- au moins un motif de formule (FS) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
- R⁰, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C₁-C₆,
- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et de préférence Z étant un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane,

20

- et au moins deux atomes de silicium,

(2) de 5 à 90 % en poids, et de préférence 10 à 80 %, d'au moins une charge dentaire,

(3) de 0,001 à 5% en poids d'au moins un amorceur de polymérisation et/ou de réticulation activable thermiquement comprenant un dérivé du bore de formule (I) et/ou sa ou ses formes solvatées:



dans laquelle

30

- les symboles R' sont identiques ou différents et représentent :

3

- un radical alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (le fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur comme par exemple les groupements CF₃, NO₂, CN,
- un radical phényle substitué par au moins (i) un élément électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), (ii) un groupement électroattracteur, notamment un groupement CF₃, NO₂, CN, ou (iii) un radical hydrocarboné en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire, ramifié, mono- ou poly- cyclique, saturé, insaturé ou aromatique et de préférence substitué par au moins un élément atome d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié, mono- poly- ou per-halogéné, et
- un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur, notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), ou un groupement électroattracteur notamment un groupement CF₃, NO₂, CN,
- deux groupements R' peuvent être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle à 5 ou 10 atomes avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical tel que défini pour A ou R' en formule générale I;

10

20

- les symboles A représentent indépendamment l'un de l'autre :
 - un atome d'halogène, ou
 - un radical hydroxyle;
- x représente 0 ou l'entier 1 ou 2 et y l'entier 1, 2 ou 3 avec la somme de x+y étant égale à 3.

La composition dentaire selon l'invention telle que revendiquée comprend en outre au moins un composé stabilisant à fonctions amines, de préférence une amine encombrée stériquement.

En général, l'activation thermique est réalisée à des températures inférieures à 150°C, de préférence inférieure à 100°C et voire notamment à température ambiante de mise en bouche.

30

Les amorceurs dérivés du bore utilisés au sein des compositions dentaires conformes à l'invention sont de manière générale des composés très hygroscopiques. En conséquence, ces composés peuvent se présenter sous l'aspect de mélange entre le composé tel que défini en formule générale (I) et sa ou ses différente(s) forme(s) hydratée(s). De même, lors de la formulation de cet amorceur avec un solvant, on observe la formation de dérivés solvatés. Ce phénomène peut s'observer avec des solvants aprotiques tels les éthers, esters et silicones ou des solvants protiques comme les alcools, acides carboxyliques, silanols, amines, thiols, l'eau ou leurs mélanges.

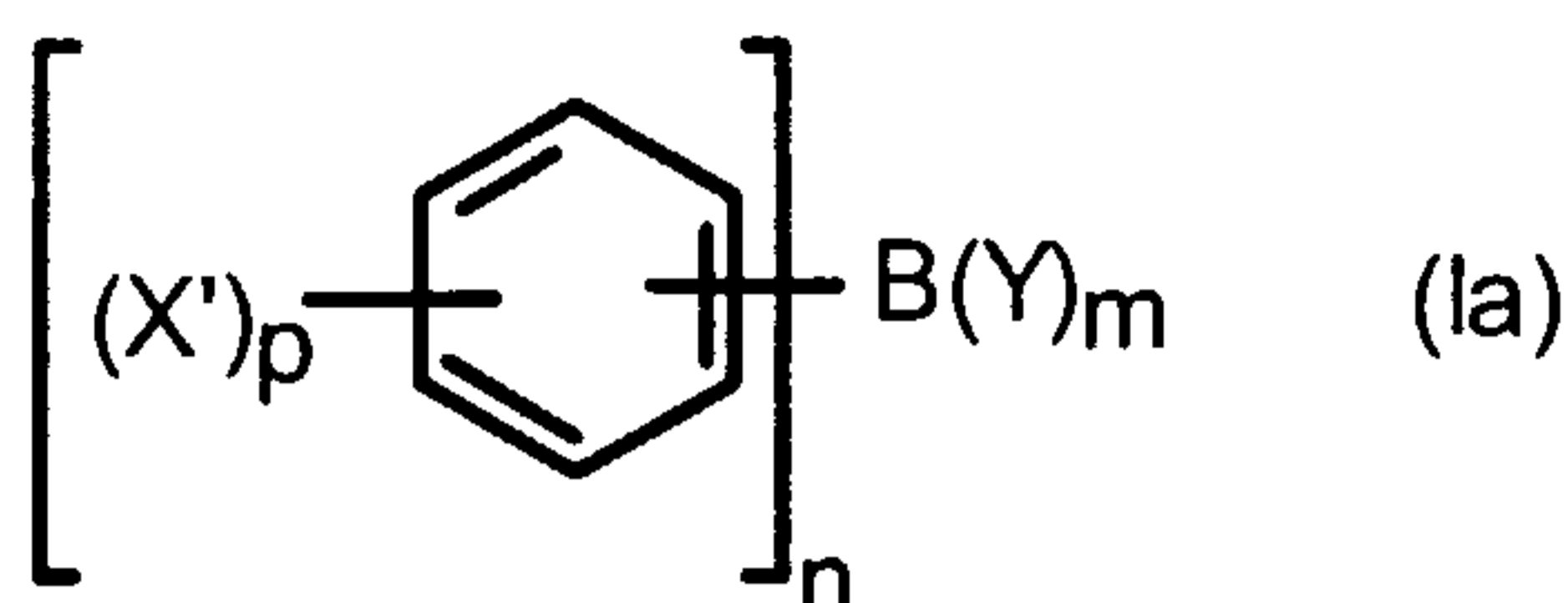
En conséquence, la présente invention s'étend également à ces formes solvatées.

Ces amorceurs peuvent en outre être associés à un amorceur conventionnel tel qu'un photoamorceur cationique. Ceci est particulièrement avantageux en terme de rentabilité, dans la mesure où il s'avère ainsi possible de diminuer significativement la quantité efficace en amorceur conventionnel de ce type. La réticulation et/ou polymérisation est par ailleurs réalisée totalement.

Plus préférentiellement, les symboles R' de la formule générale (I) sont choisis de manière à conférer à l'atome de bore auquel ils sont liés un encombrement stérique suffisant pour lui assurer une protection efficace notamment pour prévenir son oxydation et/ou hydratation. En l'espèce, les amorceurs de formule générale (I) dans laquelle au moins un des symboles R' et de préférence au moins deux d'entre eux représentent un radical phényle ou aryle sont particulièrement intéressants.

De même, il est avantageux que les symboles R' soient substitués et notamment par des éléments et/ou groupements électroattracteurs de manière à assurer audit atome de bore une électronégativité qui soit compatible avec ses propriétés électrophiles. C'est ainsi que s'avèrent particulièrement efficaces des amorceurs de formule générale (I) dans laquelle les symboles R' contribuent globalement avec les symboles A à un σ_p au moins égal à celui de 3 radicaux (C_6H_4F).

Sont notamment préférés selon l'invention, les amorceurs répondant à la formule générale (Ia) :

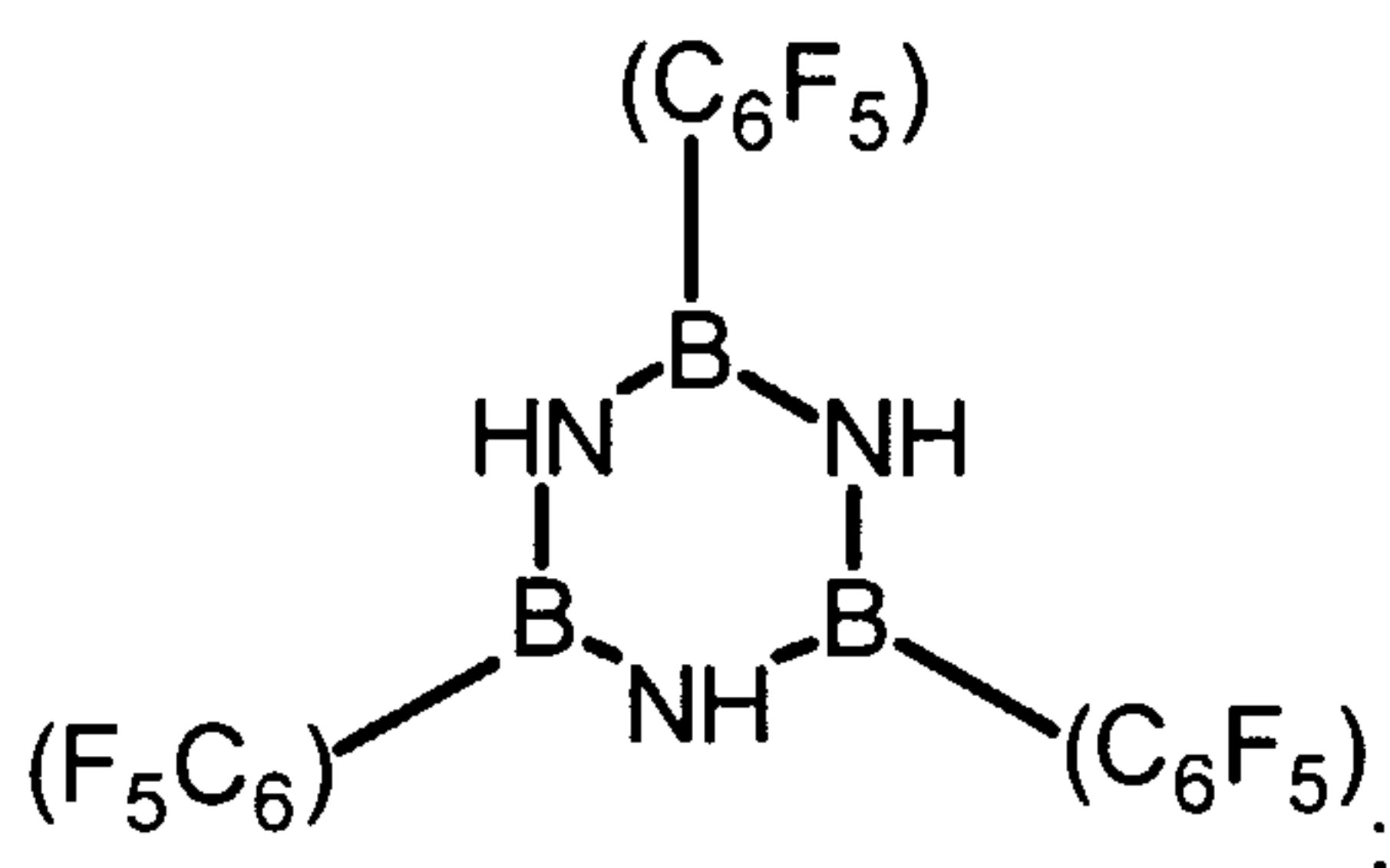
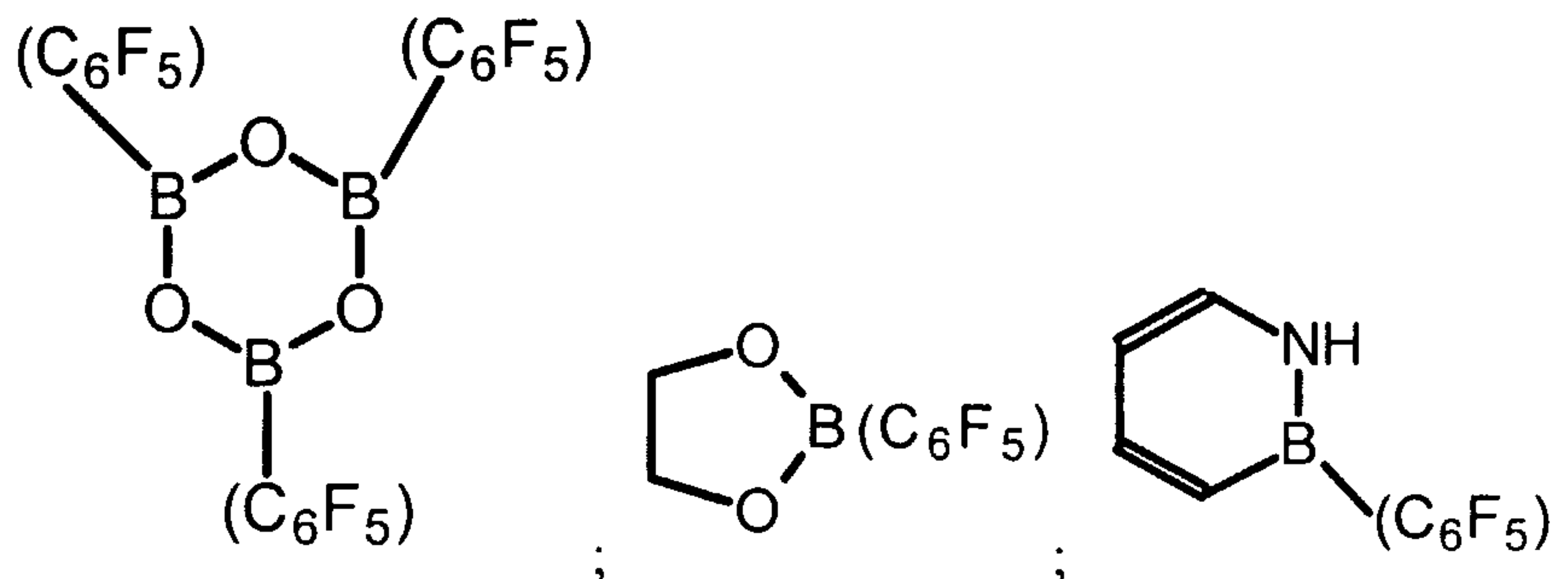


dans laquelle:

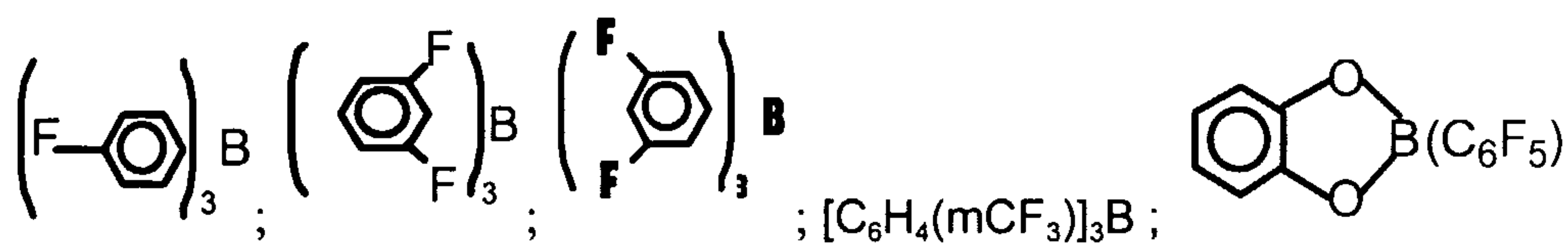
- n représente un nombre entier compris entre 1 et 3 et m un nombre entier compris entre 0 et 2 avec la somme de n et m étant égale à 3,
- 5 - les symboles Y sont identiques ou différents et représentent
 - a) un groupement hydroxyle,
 - b) un atome d'halogène,
 - c) un radical alkoxy en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un
 10 atome d'halogène et en particulier un atome de fluor,
 - d) deux groupements Y peuvent être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle en C₅-C₁₀ avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé, ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de bore
 15 avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical tel que défini pour Y en formule générale (Ia) et
- les symboles X' sont identiques ou différents et représentent
 - un atome d'halogène de préférence un atome de fluor,
 - un radical hydrocarboné en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire, ramifié,
 20 mono- ou poly- cyclique, saturé, insaturé ou aromatique et de préférence substitué par au moins un élément électroattracteur comme un atome d'halogène et en particulier un atome de fluor ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, mono- poly- ou per-halogéné avec en particulier le fluor comme atome d'halogène, et
- 25 - les indices p sont identiques ou différents et représentent un entier compris entre 0 et 5, avec de préférence au moins l'un des symboles p supérieur à 3 et plus préférentiellement égal à 5.

Les amorceurs de formule générale (Ia) dans laquelle Y répond aux définitions a), b), et c) sont particulièrement intéressants .

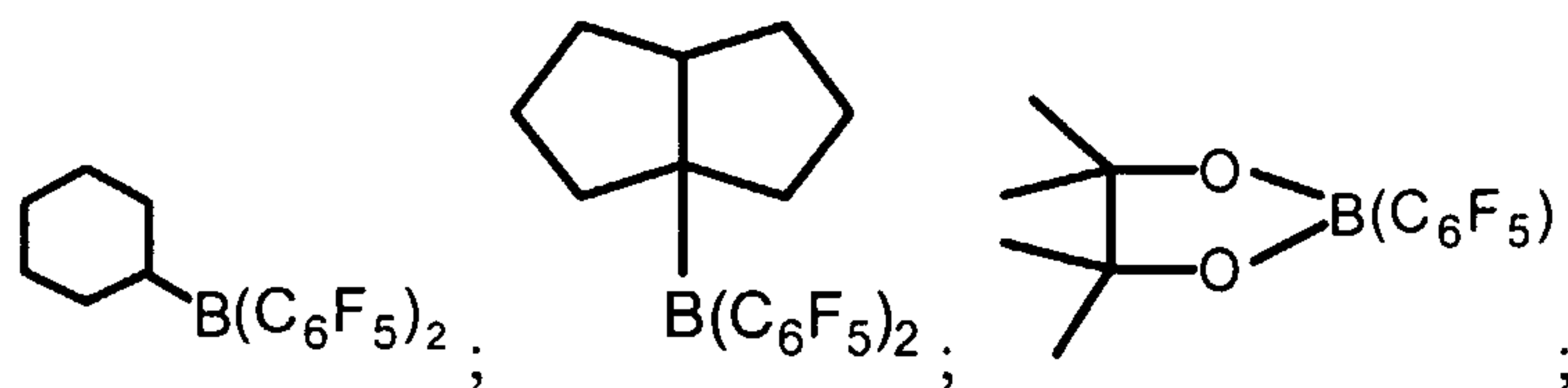
A titre représentatif des amorceurs revendiqués, on peut plus particulièrement citer les composés suivants :



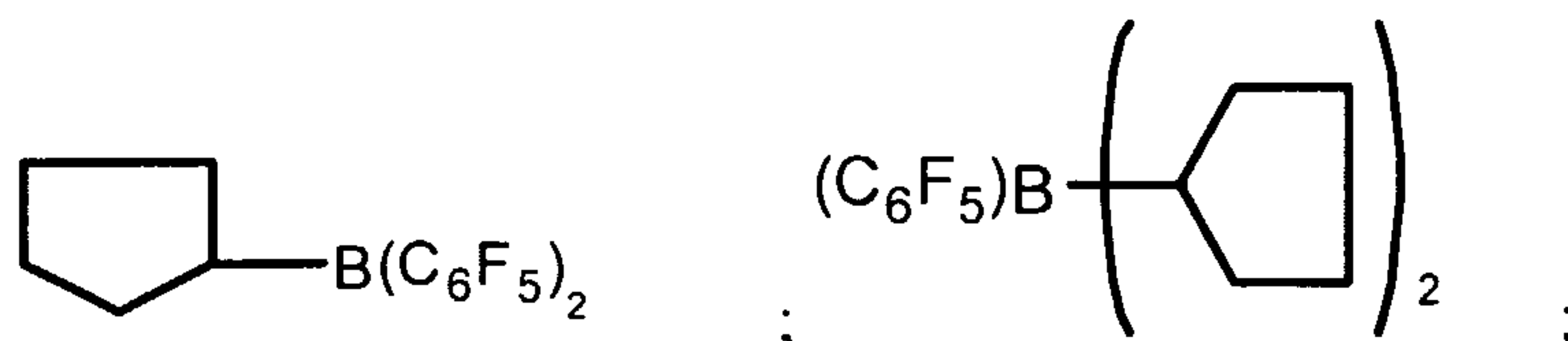
- 5 $(C_5F_4)(C_6F_5)_2B$; $(C_5F_4)_3B$; $(C_6F_5)BF_2$; $BF(C_6F_5)_2$; $B(C_6F_5)_3$;
 $BCl_2(C_6F_5)$; $BCl(C_6F_5)_2$; $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$; $B(C_6H_5)_2(C_6F_5)$;

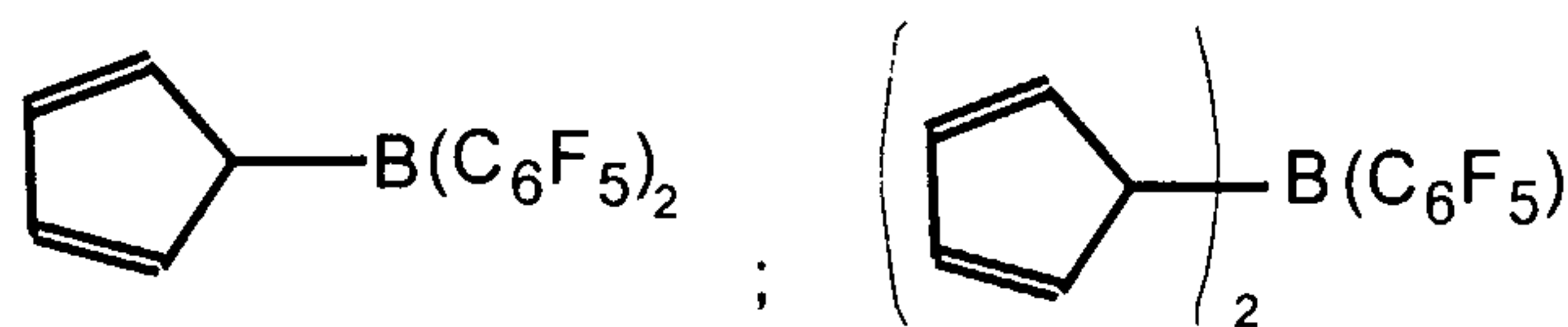


- $[C_6H_4(pOCF_3)]_3B$; $(C_6F_5)B(OH)_2$; $[C_6H_3bis(mCF_3)]_3B$; $(C_7H_{11})B(C_6F_5)_2$;



- 10 $(C_6F_5)_2B(OC_2H_5)$; $(C_6F_5)_2BOH$;





Les amorceurs utilisés au sein des compositions selon l'invention peuvent être mis en œuvre, tels qu'ils sont obtenus à l'issue de leur procédé de préparation, par exemple sous forme solide ou liquide, ou en solution dans au moins un solvant approprié. Le terme solvant englobe présentement les produits solubilisant les amorceurs solides et les produits diluant les amorceurs liquides ou solides.

De préférence, les amorceurs sont généralement mis en œuvre en solution dans un solvant. Les proportions pondérales entre le ou les amorceurs, d'une part, et le solvant, d'autre part, sont comprises entre 0.1 et 99 parties pour 100 parties de solvant et, de préférence de 10 à 50 parties.

Cette solution d'amorceur est donc utilisée pour préparer un bain avec le ou les oligomères et/ou polymères silicones à groupements fonctionnels réticulables, telle que la concentration de l'amorceur ou des amorceurs présents soit comprise entre 0.01 et 5% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0.05 et 0.5%.

Les solvants utilisables pour les amorceurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon l'amorceur utilisé et les autres constituants de la composition de l'invention. En général, les solvants peuvent être des alcools, des esters, des éthers, des cétones, l'eau à l'état de traces et les carbonates.

Les alcools couramment employés sont le para-tolyl-éthanol, l'isopropyl-benzyl-alcool, l'alcool benzylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol. Les éthers communément usités sont le méthoxy-2-éthanol, l'éthoxy-2-éthanol, le diéthylène-glycol. Les esters usuels sont le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salicylate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyle. D'autres solvants utilisables pour le bain de l'amorceur et entrant dans les autres catégories de solvants citées ci-dessus sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, le cyclohexanone, et le tétrahydrofurane.

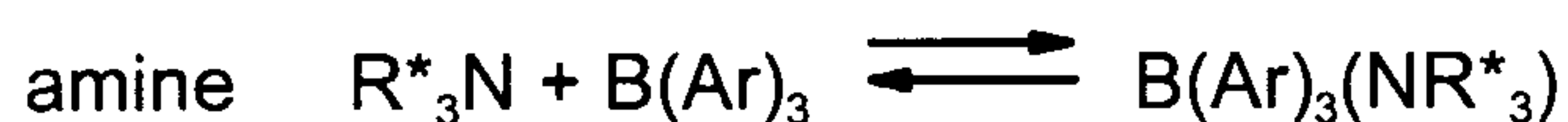
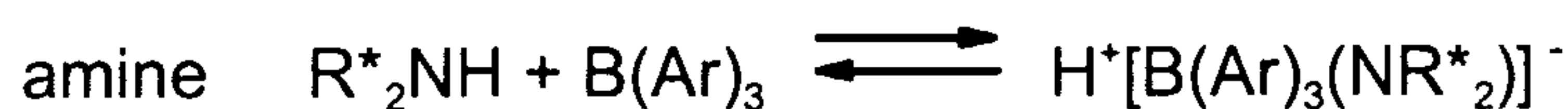
En outre, parmi les solvants utilisables pour mettre en solution le ou les amorceurs, certains types de solvants organiques donneurs de protons ainsi que certains types

d'esters d'acides carboxyliques hydroxylés ont pour propriétés également d'améliorer significativement leurs performances de réactivité et de cinétique.

Comme signalé précédemment, en solution l'amorceur au sein des compositions selon l'invention peut évoluer vers une forme solvatée.

5

Les différentes formes peuvent coexister au sein du solvant sous l'effet d'un équilibre. A titre représentatif de ces phénomènes de solvation, on peut notamment citer :



15 Le type d'amorceur utilisé au sein des compositions selon l'invention s'étend également aux formes solvatées des amorceurs revendiqués.

Dans le cadre de l'invention, les fonctions réactives Z du polymère ou oligomère silicone (1) peuvent être très variées.

20 Toutefois, selon une disposition intéressante de l'invention, des compositions dentaires particulièrement intéressantes sont obtenues lorsque l'oligomère ou polymère silicone (1) comprend au moins un motif (FS) dans lequel Z représente un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.

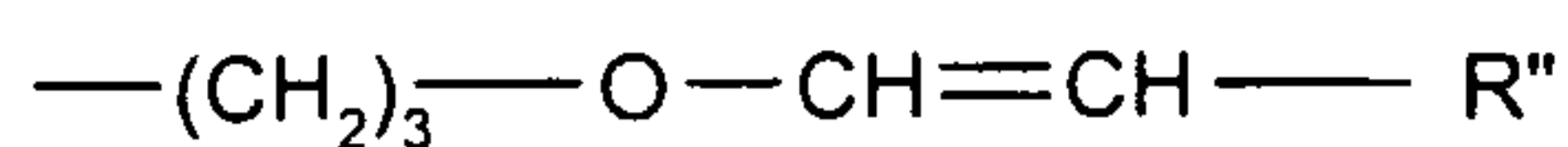
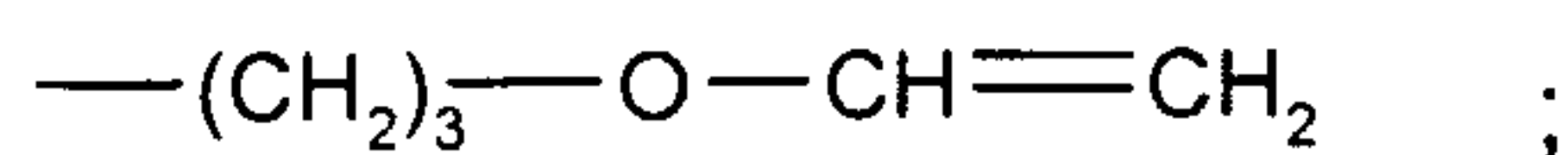
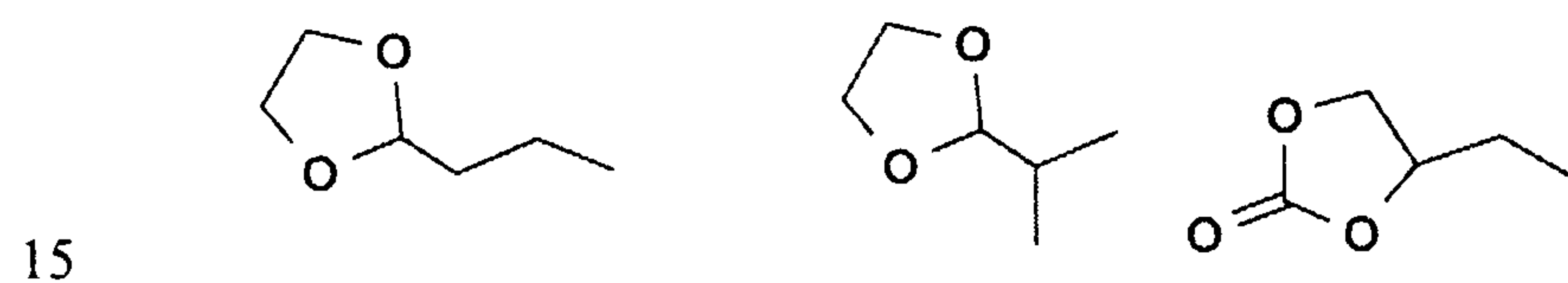
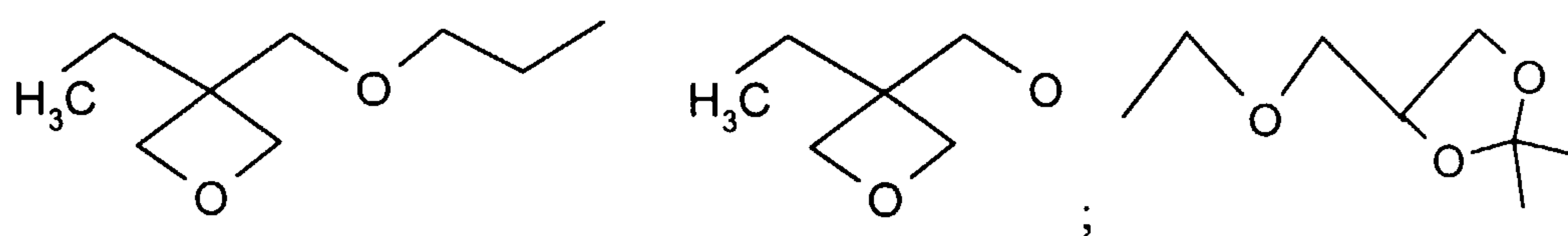
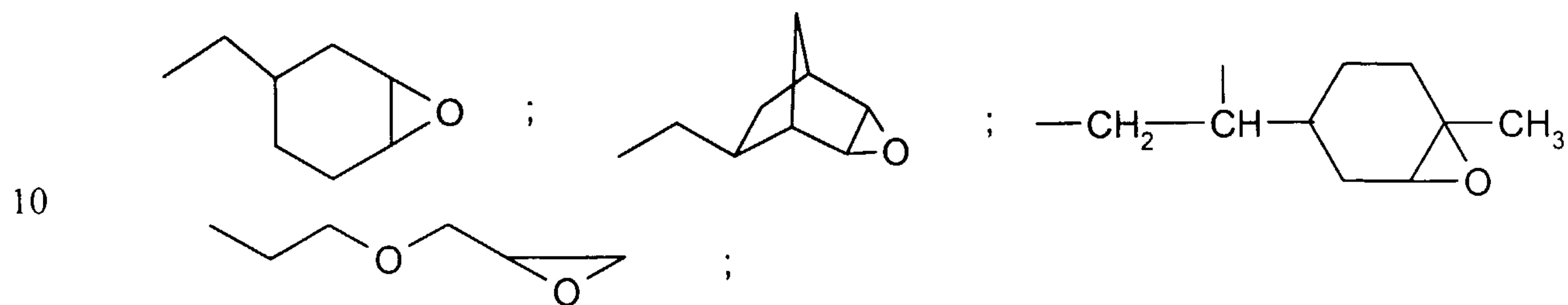
25 Selon deux alternatives avantageuses de la présente invention, l'oligomère ou polymère silicone (1) avec au moins une fonction réactive Z1 époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy peut :

(i) soit comporter uniquement ce(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) Z1,

(ii) ou soit comporter d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.

Dans le cas de la première alternative (i), la composition dentaire peut également comprendre d'autres oligomères et/ou polymères silicones comportant d'autres fonctions réactives Z2 telles que les fonctions alcénylether, oxétane et/ou carbonate et éventuellement des fonctions réactives Z1.

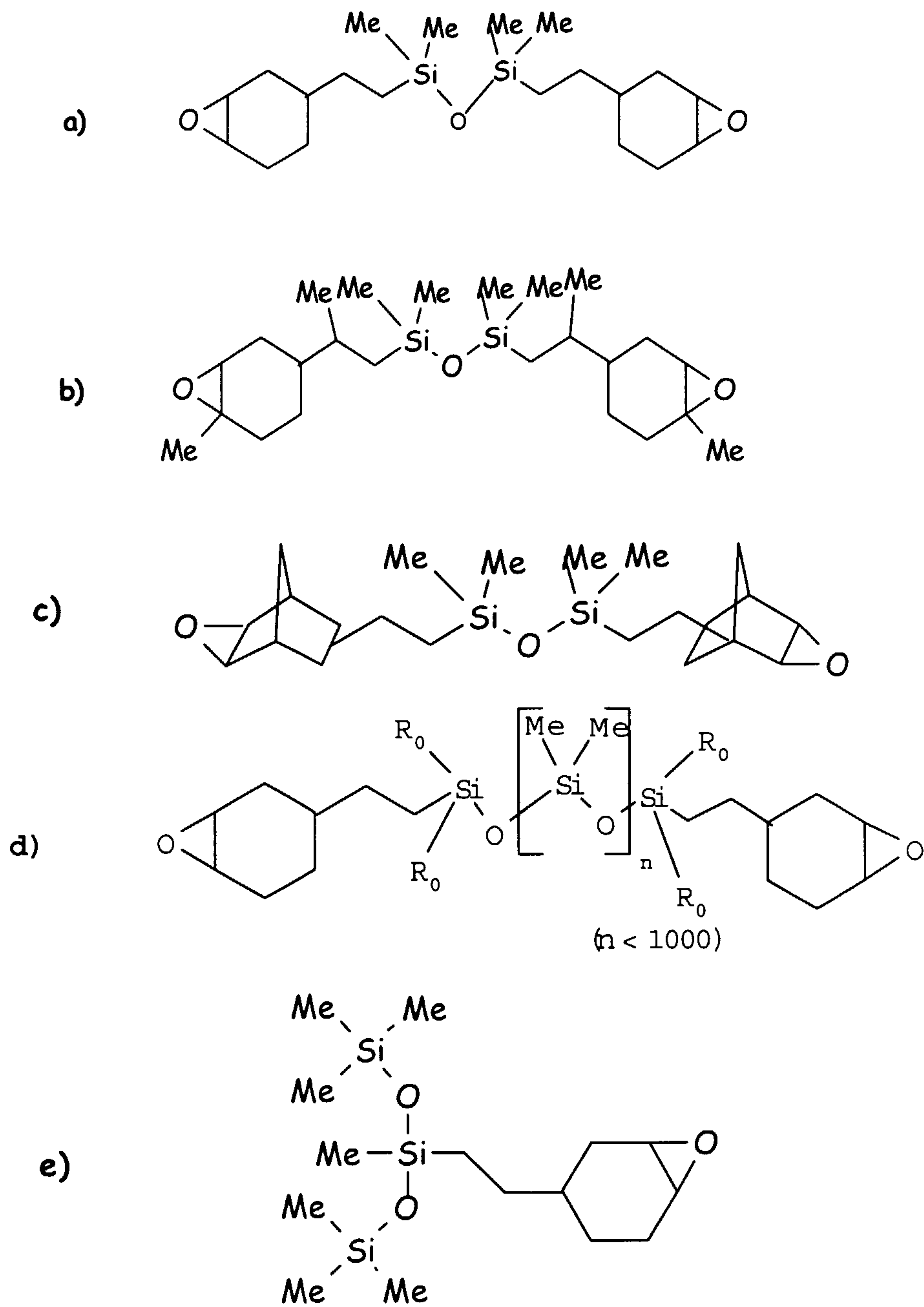
A titre d'exemples de fonctions réactives Z, celles-ci peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :

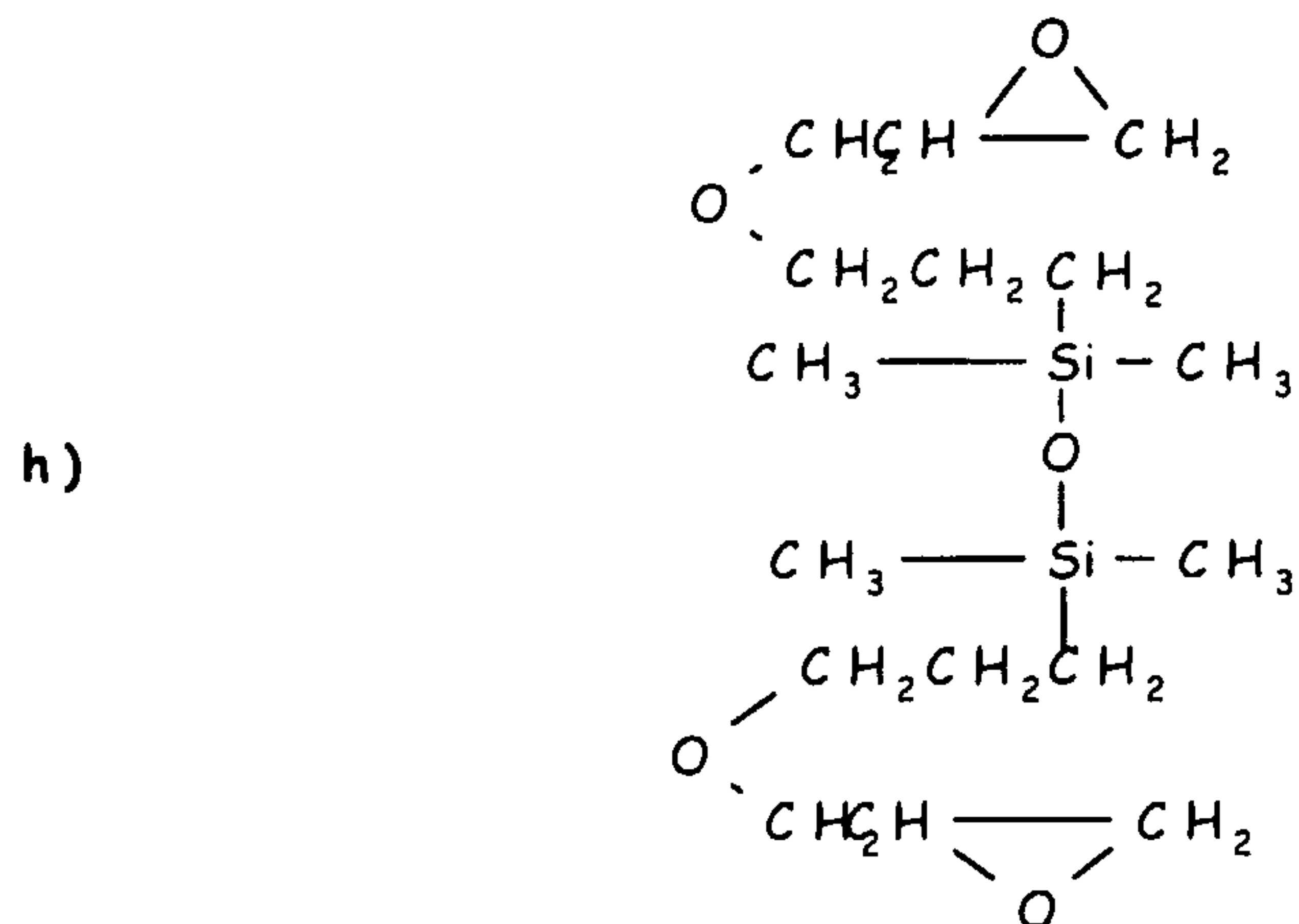
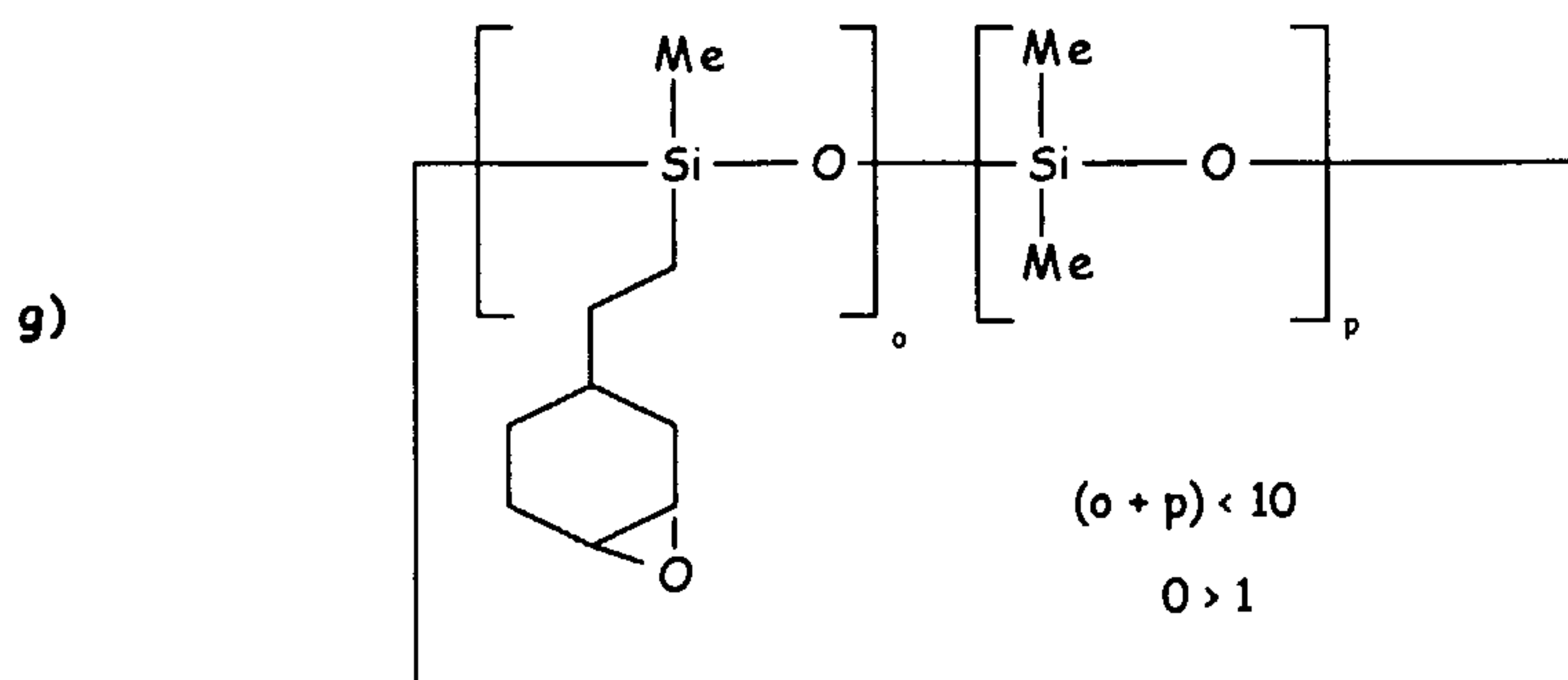
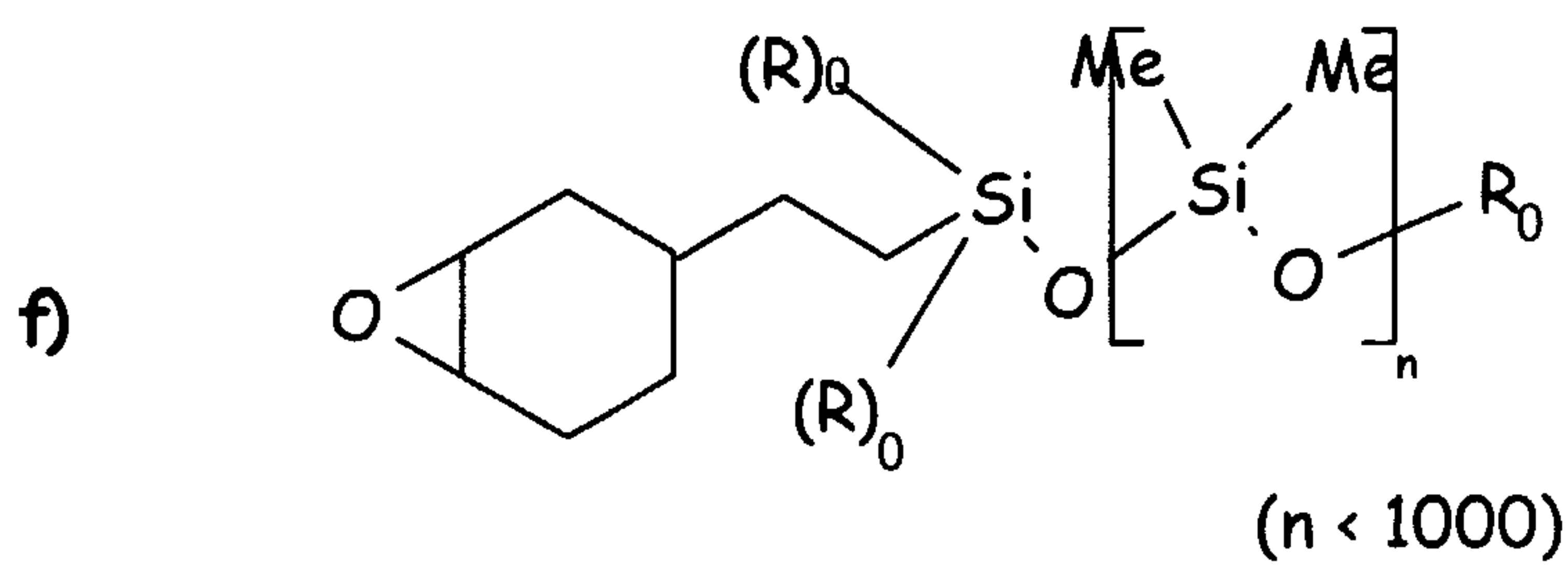


- avec R'' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

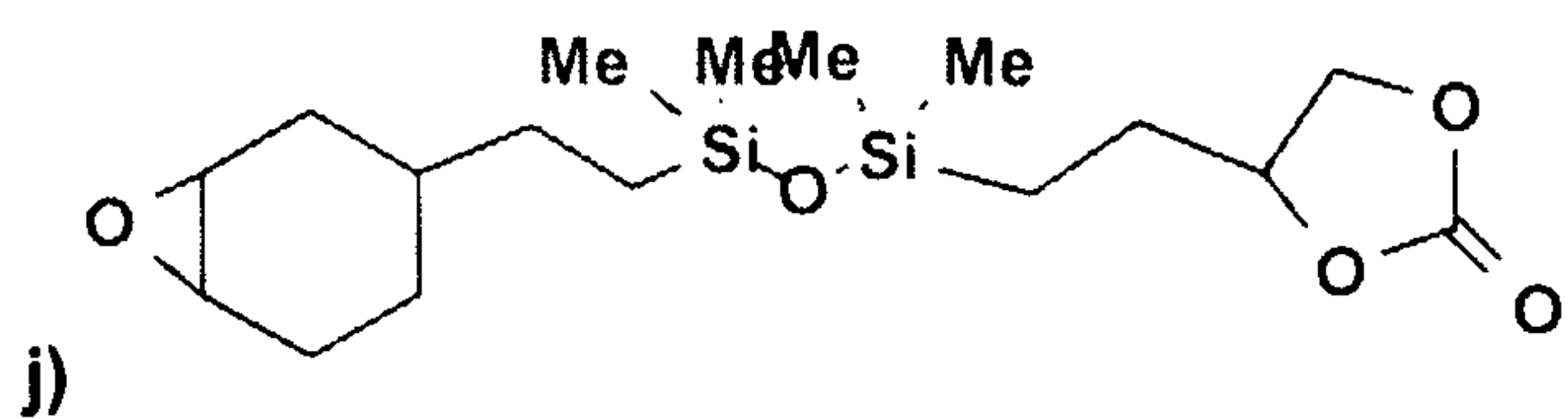
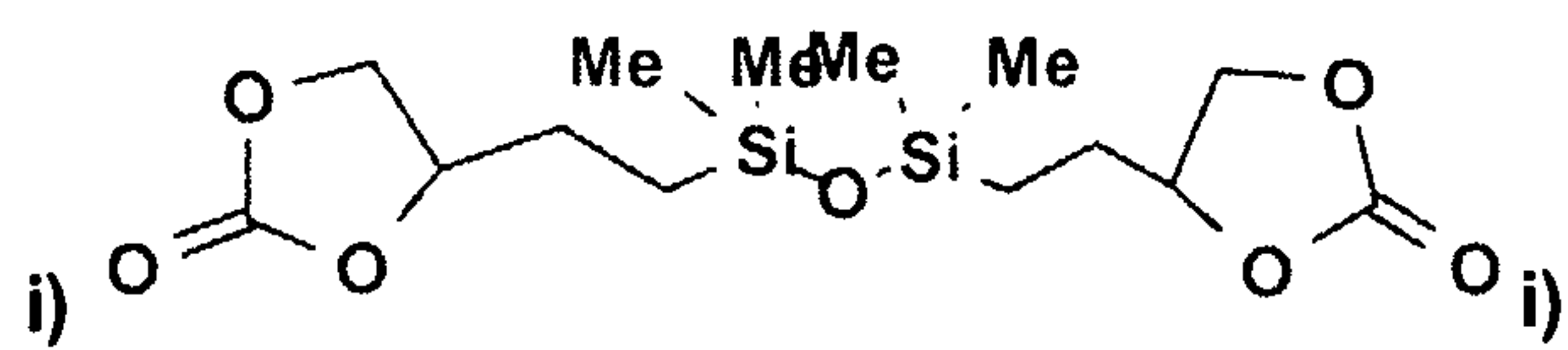
20 A titre d'exemples, le polymère ou oligomère silicone est constitué par au moins une silicone de formule moyenne suivante :

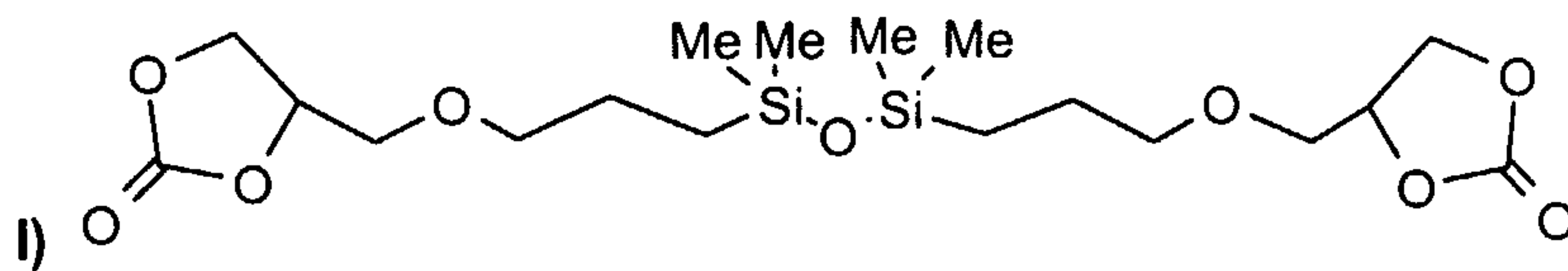
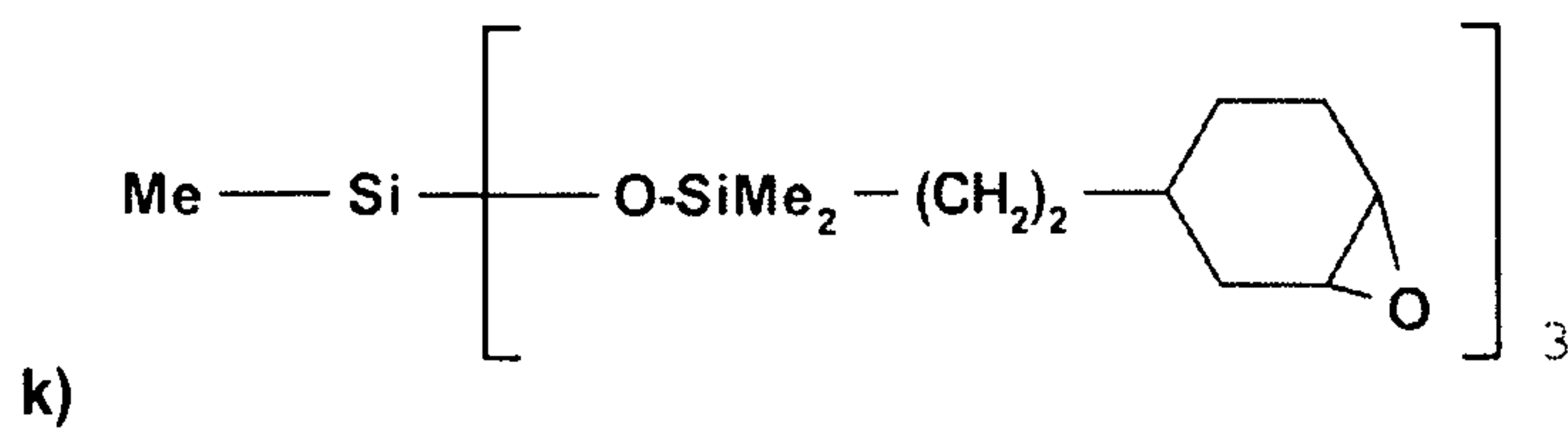
- 10 -



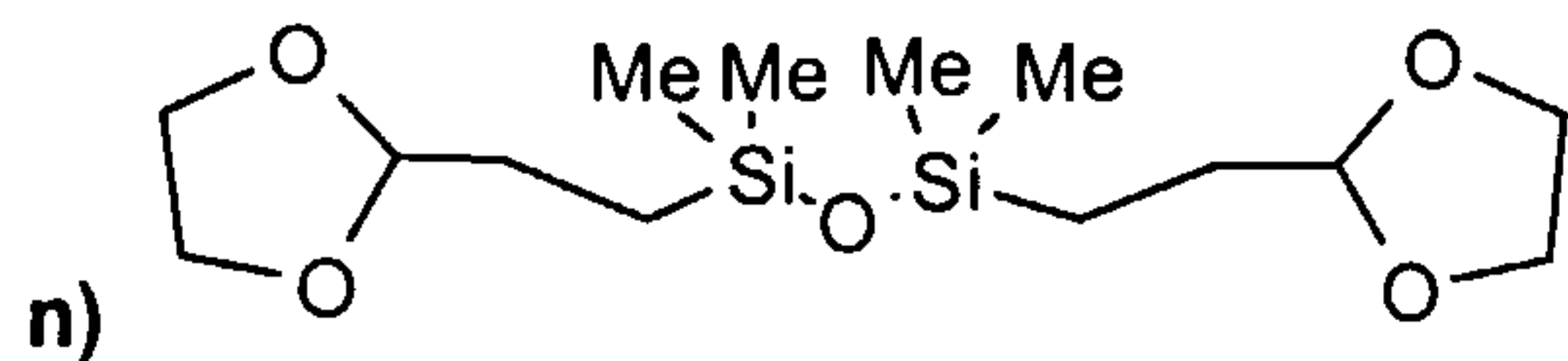
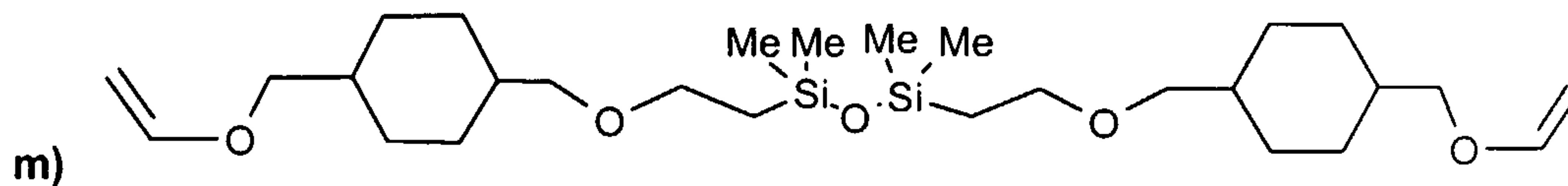


5

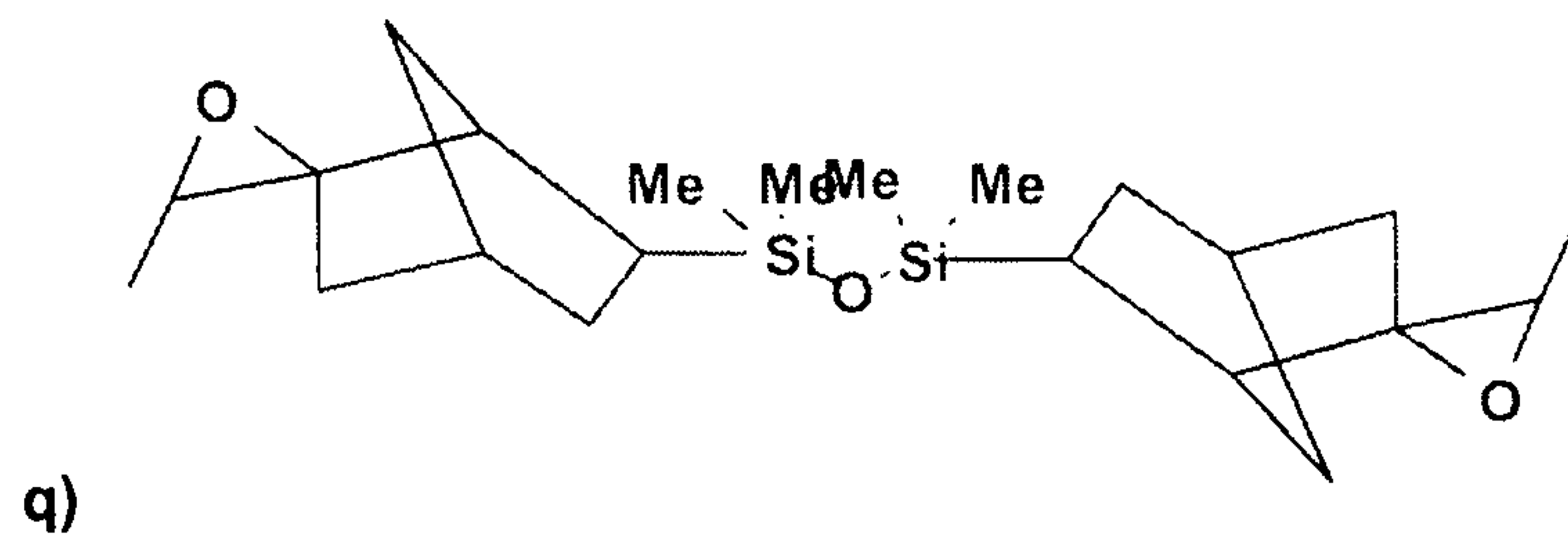
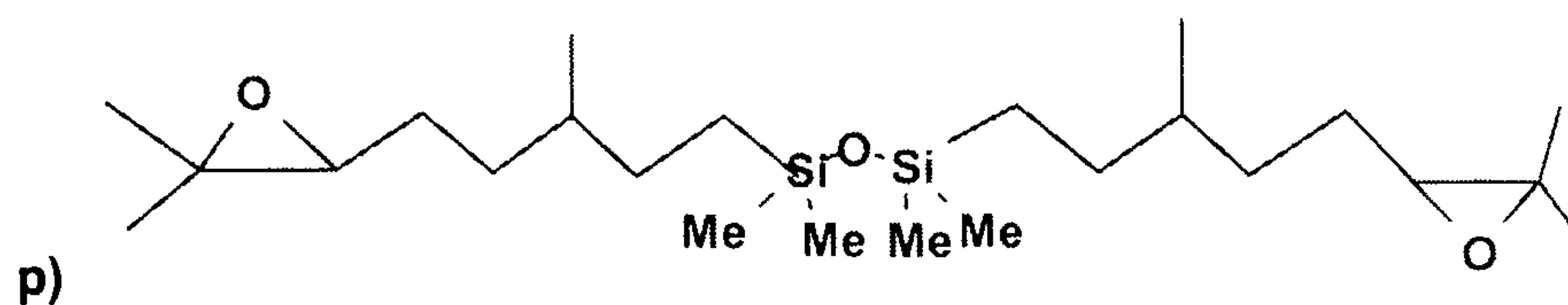
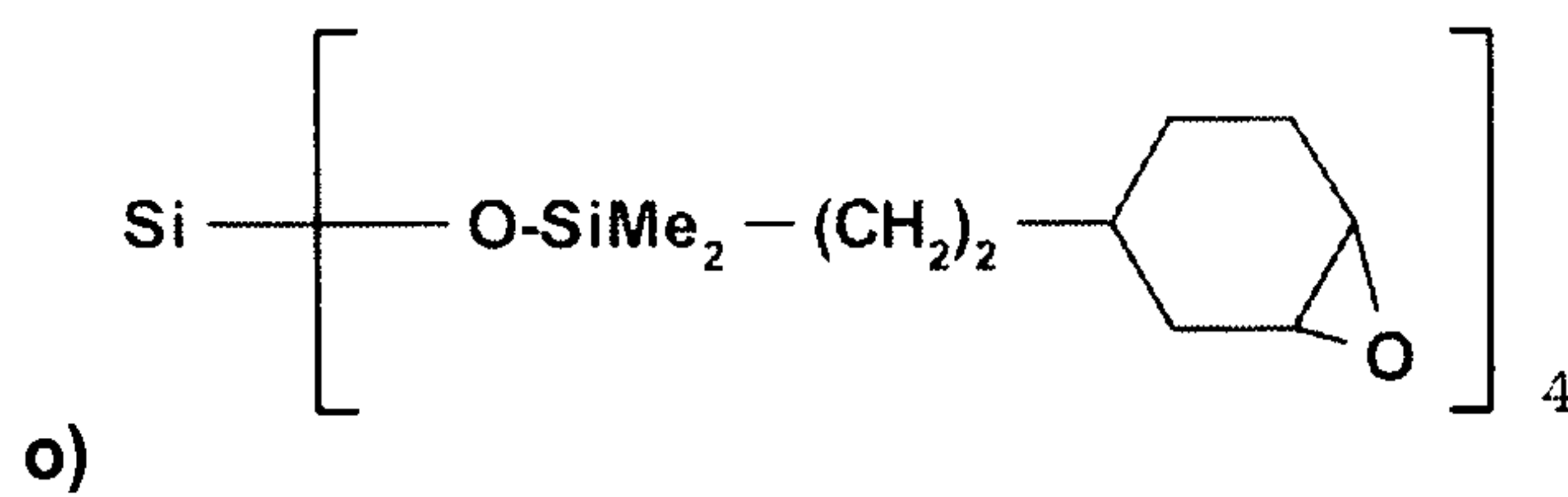


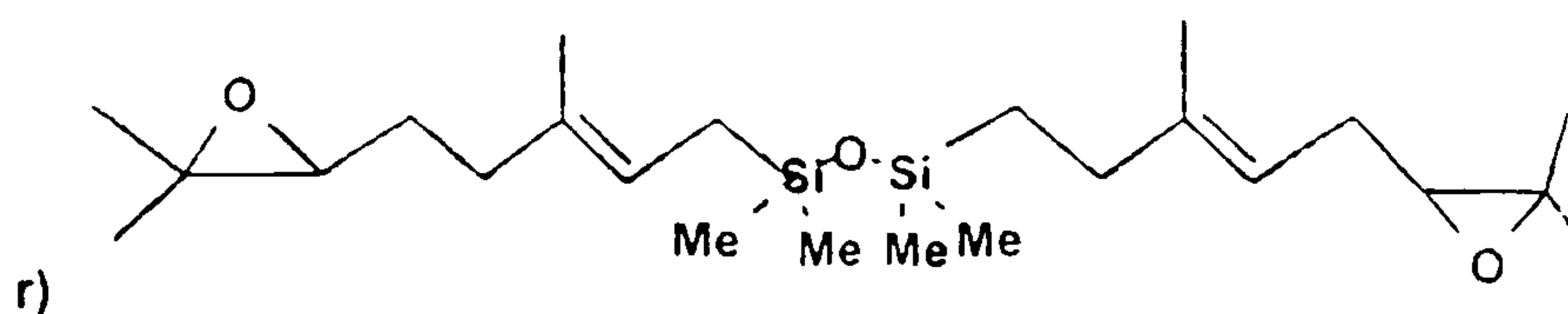


5



10

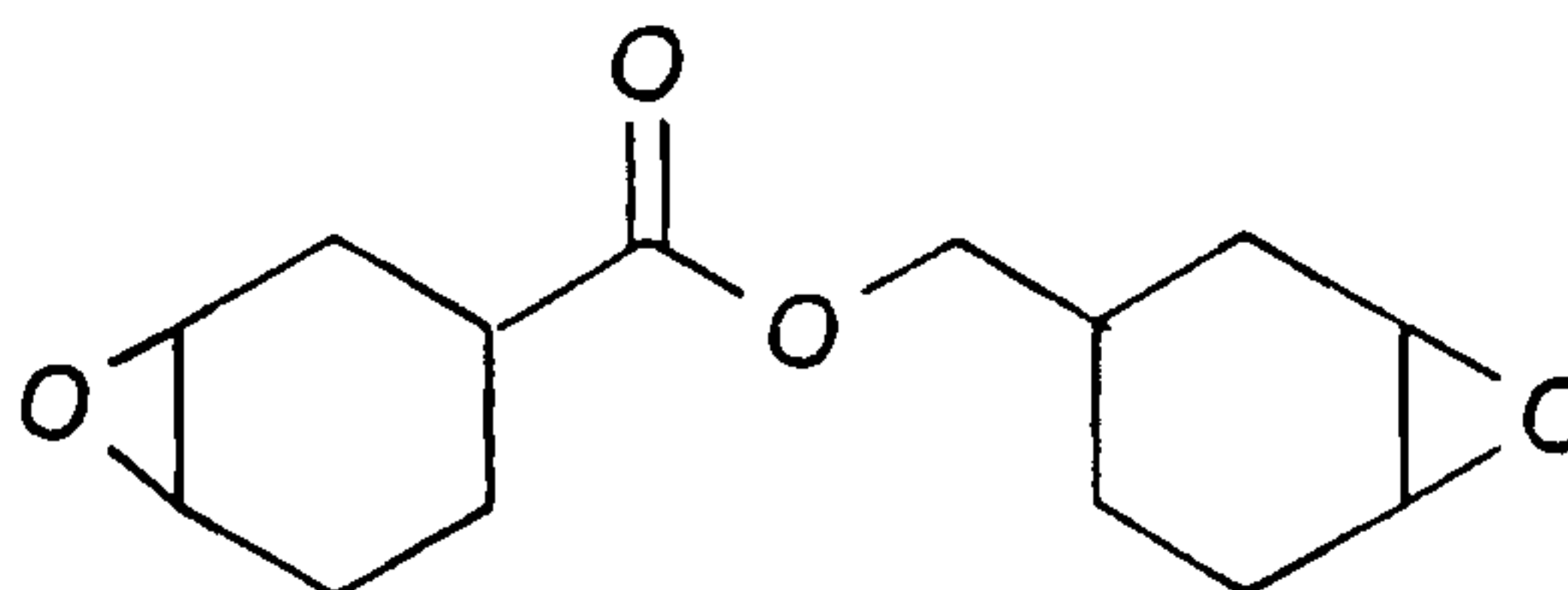




Selon une disposition intéressante de l'invention, outre des oligomères et/ou polymères de nature silicone, la composition dentaire peut comprendre des monomères, oligomères et/ou polymères réticulables et/ou polymérisables de nature organique. Ceux-ci peuvent être notamment choisis parmi les espèces organiques suivantes:

α1.1) les époxydes cycloaliphatiques et notamment :

- les époxydes du type 3,4-époxydicyclohexylméthyl-3',4'-époxydicyclohexane carboxylate :



10

- le Bis(3,4-époxydicyclohexyl)adipate,
- les époxydes de type glycidiques tels que : le néopentylglycol, diglycidylether, le dibutanediol 1-4 diglycidyléther, le glycidyléther dodécyl, le cyclohexanedimethanoldiglycidylether, le triméthylolpropanetriglycidylether,
- et les époxydes décrits dans les documents US, 6,084,111 et US 6,075,155;

15

α1.2) les époxydes non cycloaliphatiques, et notamment :

- les époxydes du type de ceux résultant de la condensation de Bis-phénol A et d'épichlorhydrine et du type :
 - di et triglycidyléthers de Bisphénol A alcoxylé de 1,6 hexane diol, de glycérol, de néopentylglycol et de propane triméthylol,
 - ou diglycidyléthers de Bisphénol A,
- les époxydes d'alpha-oléfines, époxydes NOVOLAC*, huile de soja époxydé, huile de lin époxydé, et polybutadiène époxydé;

20

α2) les oxydes de terpènes, et notamment : le dioxyde de limonène ; le myrcène 6-7 époxyde ou le dioxyde de myrcène , le dihydromyrcène 6-7 époxyde ; l'oxyde de pinène ; le 5-ethylidenebornene 5-8 époxyde ; et le 5-vinyl 2,3 epoxynorbornene ;

25

* (marque de commerce)

Différents types de charges sont utilisables pour préparer les compositions selon l'invention. Les charges sont choisies en fonction de l'utilisation finale de la composition dentaire : celles-ci affectent d'importantes propriétés telles que l'apparence, ainsi que les propriétés mécaniques et physiques du matériau obtenu après réticulation et/ou polymérisation de la composition dentaire.

Comme charge de renforcement, on peut utiliser des charges de silice de pyrogénéation traitée ou non, des charges de silice amorphe, du quartz, des verres ou des charges non vitreuses à base d'oxydes de zirconium, de bore, de baryum, de calcium, de fluor, d'aluminium, de titane, de strontium, de zinc, des borosilicates, des aluminosilicates, du talc, des sphérosil, du trifluorure d'ytterbium, des charges à base de polymères sous forme de poudre broyée telles que des polyméthacrylates de méthyle inertes ou fonctionnalisés, des polyépoxydes ou des polycarbonates.

15

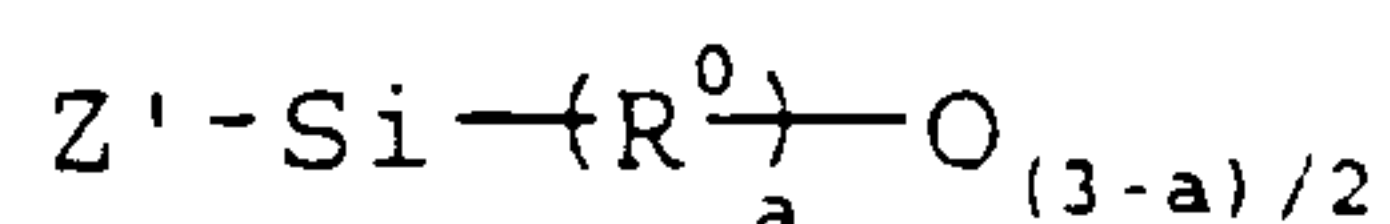
A titre d'exemple, on citera :

- des charges inertes à base de polyméthacrylate de méthyle LUXASELF* de la société UGL utilisables dans le domaine dentaire et pigmentées en rose,
- des charges de silice de combustion traitée hexaméthylidisilazane de surface spécifique 200 m²/g,
- des charges de silice de combustion non traitée (« Aerosil* » AE200 commercialisée par DEGUSSA).

20

Selon une variante avantageuse de l'invention, les charges et en particulier les charges de silice, sont traitées avant utilisation à 120°C avec une quantité inférieure à 10% p/p de silicone comprenant au moins un motif de formule ci-dessous :

25

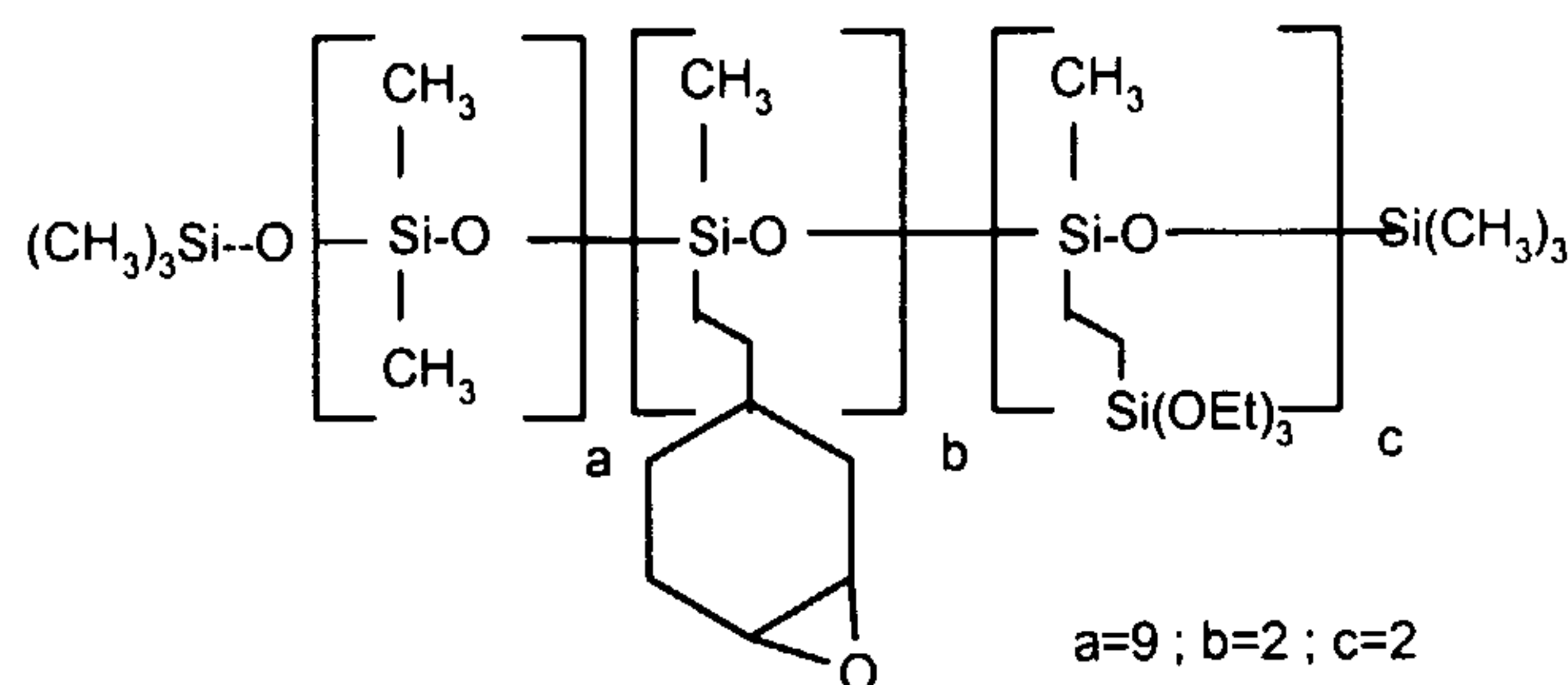


30

- tel que Z' a la même définition que Z
- a = 0, 1, 2 ou 3
- avec au moins un atome de silicium.

On peut citer à titre d'exemple, le polymère décrit ci-dessous avec Z = époxyde et Z = trialkoxysilyle :

* (marques de commerce)



Dans ce cas de traitement de ou des charges siliciées en particulier la silice avec ce type de polymère, le matériau obtenu après réticulation présente une tenue mécanique, un module d'élasticité, et une résistance à la compression nettement améliorés.

Outre les charges de renforcement, des pigments peuvent être utilisés pour teinter la composition dentaire selon l'utilisation envisagée et les groupes ethniques.

Par exemple, on utilise des pigments rouges en présence de microfibrilles pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de prothèses dentaires afin de simuler les vaisseaux sanguins.

On emploie aussi des pigments à base d'oxydes métalliques (oxydes de fer et/ou titane et/ou aluminium et/ou zirconium, etc.) pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de matériau de restauration, afin d'obtenir un matériau réticulé de couleur ivoire ou blanche.

D'autres additifs peuvent être incorporés au sein des compositions dentaires selon l'invention. Par exemple, des biocides, des stabilisants, des agents de flaveur, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

Parmi les additifs envisageables, on utilisera avantageusement des co-réactifs réticulables et/ou polymérisables de type organique. Ces co-réactifs sont liquides à température ambiante ou thermofusibles à température inférieure à 100°C, et chaque co-réactif comprend au moins deux fonctions réactives telles que oxétane-alcoxy, oxétane-hydroxy, oxétane-alcoxysilyle, carboxy-oxétane, oxétane-oxétane, alcényl-ether-hydroxy, alcényl-ether-alcoxysilyle, époxy-alcoxy, époxy-alcoxysilyle, dioxolane-dioxolane-alcool, etc.

Les compositions dentaires selon l'invention sont utilisables dans le domaine de la prothèse dentaire, le domaine du matériau de restauration dentaire, et le domaine de la

dent artificielle. Elles peuvent être formulées sous forme monocomposante ou sous forme bicomposante.

Dans le cadre de l'invention :

- les compositions dentaires pour prothèse dentaire comprennent de 25 à 90 % en poids de silicone et de 10 à 75 % de charge(s) ainsi qu'une quantité efficace de l'amorceur de formule (I),
- les compositions dentaires pour dent artificielle comprennent de 5 à 50 % en poids de silicone et de 50 à 95 % de charge(s) ainsi qu'une quantité efficace de l'amorceur de formule (I),
- les compositions dentaires pour la restauration dentaire comprennent de 15 à 50 % en poids de silicone et de 50 à 95 % de charge(s) ainsi qu'une quantité efficace de l'amorceur de formule (I).

10

Les préparations pour prothèse dentaire, dent artificielle, et matériau de restauration dentaire sont effectuées selon les techniques usuelles du métier.

Avantageusement, la stabilité avant réticulation et/ou polymérisation des compositions dentaires monocomposantes ou bicomposantes est assurée par des dérivés à fonctions amines, notamment des amines stériquement encombrées telles que les amines de type HALS. On peut utiliser en particulier les amines enseignées dans le document WO 98/07798.

Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après un éventuel polissage à l'aide d'une brosse feutre par exemple, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

20

L'application dans le domaine de la prothèse dentaire est essentiellement celle de la prothèse adjointe, que l'on peut diviser en deux types :

- prothèse totale (maxillaires supérieur et inférieur) en cas de patient complètement édenté,
- et prothèse partielle due à l'absence de plusieurs dents se traduisant par soit une prothèse provisoire, soit un appareil squeletté.

Cette application concerne aussi la réalisation de bords et la réparation de prothèse (rebasage par coulée ou injection).

30

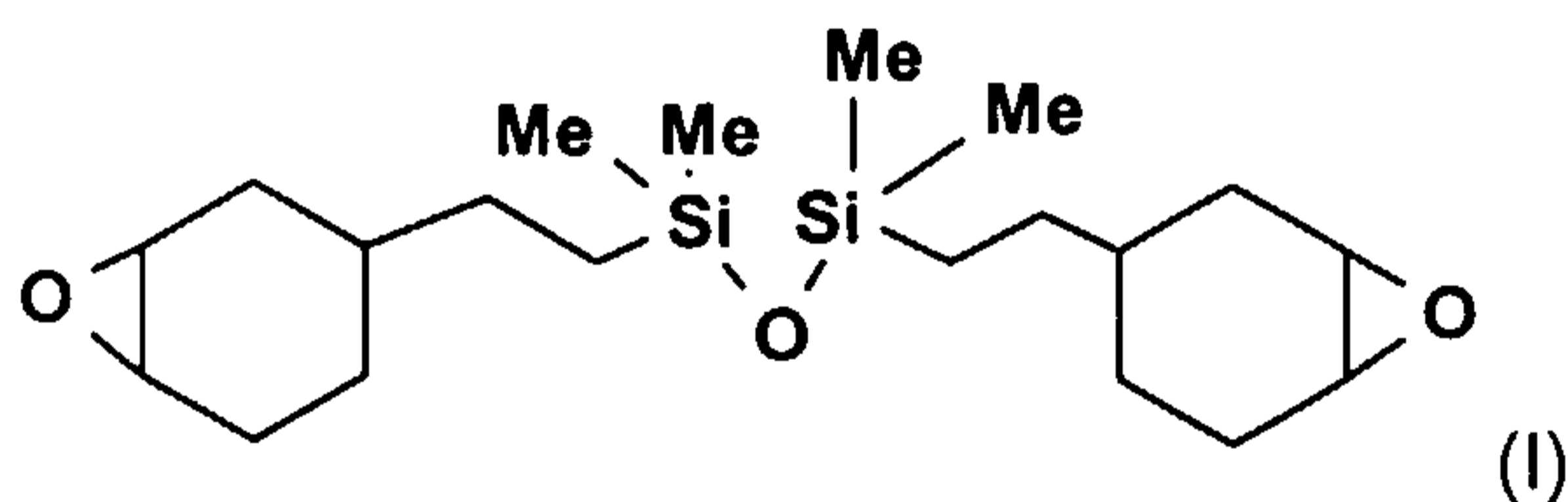
Dans le cas d'application de la composition dentaire à une dent, soit la dent peut être pré-traitée avec un primaire d'accrochage ou soit la composition dentaire peut être préparée en mélange avec un primaire d'accrochage avant son utilisation. Toutefois, il n'est pas indispensable d'utiliser un primaire d'accrochage pour utiliser la composition dentaire selon l'invention.

La composition dentaire étant non toxique et polymérisable en couches épaisses, il n'est pas indispensable de polymériser le matériau en couches successives. En général, une seule injection de la composition dentaire est suffisante.

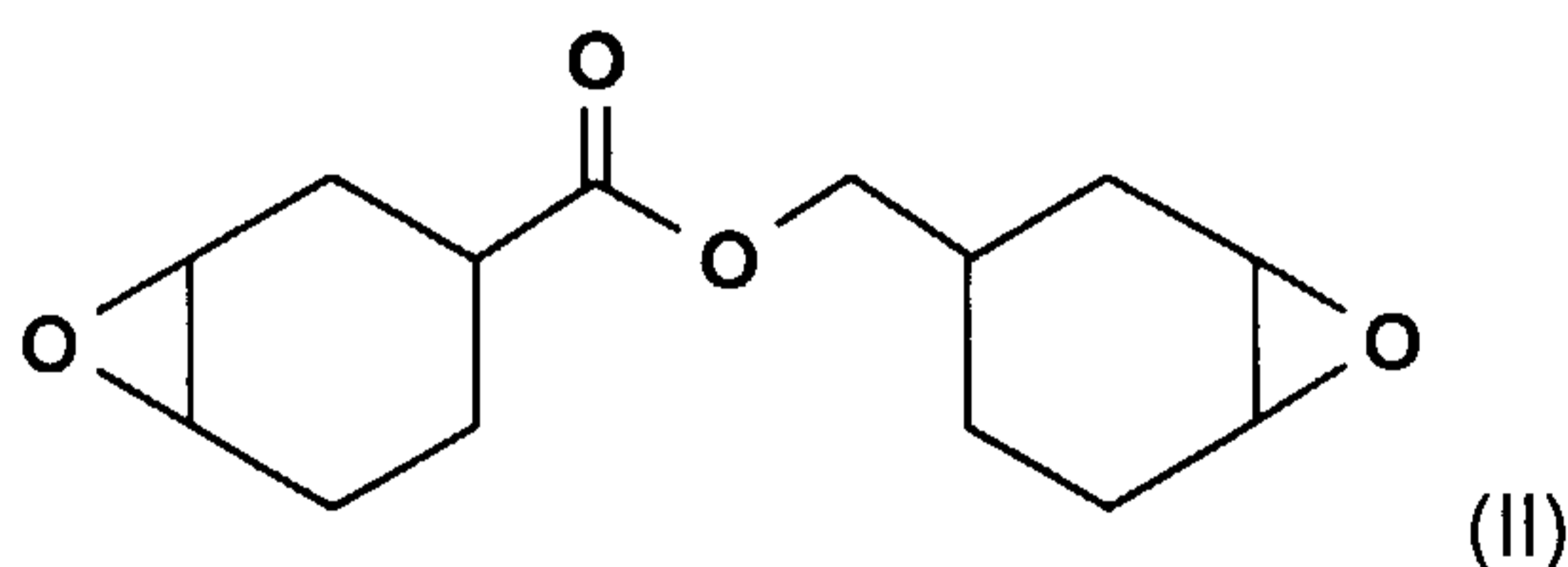
Exemples et Tests.

Les Exemples et Tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir certains de ses avantages et d'illustrer quelques-unes de ses variantes de réalisation. Les exemples 1 à 8 et 10 concernent des compositions pré-dentaires [(sans charge(s)) utilisables notamment pour la prothèse dentaire. Les exemples 9 et 11 concernent des compositions dentaires [avec charge(s)].

Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :



et



La durée de vie des compositions "prêt-à-réticuler" est réglée par l'ajout d'une amine organique stériquement encombrée commercialisée sous le nom Tinuvin 765 par la société Ciba. La durée de vie correspond au temps pendant lequel la composition est manipulable.

Exemples 1 à 6.

Dans chaque exemple, l'oligomère de formule (I) est introduit dans un moule pour prothèses dentaires à raison de 100 g sur une épaisseur de 10 mm. On ajoute ensuite à
5 température ambiante 2,8 g d'une solution isopropanolique de borane $B(C_6F_5)_3$ à 3% en poids; cette solution contient en outre une amine encombrée stériquement (produit Tinuvin 765®).

Dans chaque exemple, la concentration en amine de la solution de borane est différente. Les rapports molaires R de l'amine exprimée en fonction azote par rapport à
10 celui du borane exprimé en fonction bore sont donnés dans la table 1 ci-dessous.

Pour chaque composition réticulée, on mesure le temps de gel à 20°C et on mesure la dureté Shore D (selon norme DIN 43505) obtenue après déclenchement de la réaction de polymérisation en laissant revenir à température ambiante de $22^\circ C \pm 2$ après 24 h et après démoulage. Les matériaux obtenus ne présentent pas de porosités.

15

Table 1.

Exemple	%Borane	%Tinuvin	R	Temps de gel (min)	Dureté shore D (24h)
1	3	0.66	0.49	0.5	85
2	3	1.26	0.93	1	85
3	3	1.325	1	3	85
4	3	1.4	1.04	3.5	85
5	3	1.5	1.11	10	85
6	3	1.66	1.23	600	85

Exemple 7.

Cet exemple concerne une composition à base de 100 g d'oligomère (I) mélangée
20 avec 2,8 g de solution d'amorceur borane contenant 1,66% en poids de Tinuvin 765 et 3% en poids de borane. La composition est réticulée dans un four à 60°C pendant 10 minutes.

La dureté Shore D mesurée après refroidissement est de 85. Le matériau obtenu est totalement transparent et incolore. Le retrait volumique du matériau sans charges mesuré
25 par pycnométrie est compris entre 3 et 4%.

Exemple 8.

Une solution de borane est obtenue par mélange de 0,48 g de borane $B(C_6F_5)_3$ hydraté à 18% dans l'isopropanol, 2,3 grammes de éthyl-3 (hydroxyméthyl-3)oxétane et 39 mg de produit Tinuvin 765®.

On ajoute 2,8 g de cette solution à 100 g d'oligomère de formule (I). Le mélange est stable à 20°C pendant plus de 4 heures; la réticulation est effectuée à 60°C pour donner un matériau de dureté Shore D égale à 50 après 24h.

10

Exemple 9.

Dans un mélangeur de type Hauschild Speedmixer DAC150®, on introduit un pot en plastique contenant 12,5 g d'oligomère (I); 0,5 g de solution d'amorceur de l'exemple 8; 25 g de quartz; et 12,5 g de silice de combustion de surface spécifique 200m²/g.

Le mélangeur est mis en route successivement 3 fois 5 secondes après introduction du quartz et 3 fois 5 secondes au cours de l'introduction de la silice de combustion de telle façon que la température de mélange n'excède pas 40°C.

Le mélange est ensuite réticulé à 80°C pendant 10 minutes et on obtient un matériau de dureté Shore D supérieur à 90. Le retrait volumique est inférieur à 1%. (mesure par pycnométrie).

20

Exemple 10.

Une solution de borane est obtenue par mélange de 0,48 g de borane $B(C_6F_5)_3$ hydraté à 18% dans l'isopropanol, 2,3 g de résine (II) et 39 mg de produit Tinuvin 765®.

On ajoute 2,8 g de cette solution à 100 g d'oligomère (I). Le mélange est stable à 20°C pendant plus de 4 heures; la réticulation est effectuée à 60°C pour donner un matériau de dureté Shore A supérieur à 90 et de dureté Shore D égale à 50 après 24h.

25

Exemple 11.

Un mélange bicomposant constitué d'une composition A et d'une composition B est préparé.

5 La composition A est préparée dans un mélangeur Hauschild Speedmixer DAC50 ® de 12,5 g d'oligomère (I) et 12,5 g de charge polyméthacrylate de méthyle en poudre (produit LUXASELF®). La composition B est constituée d'une solution d'amorceur selon l'exemple 10.

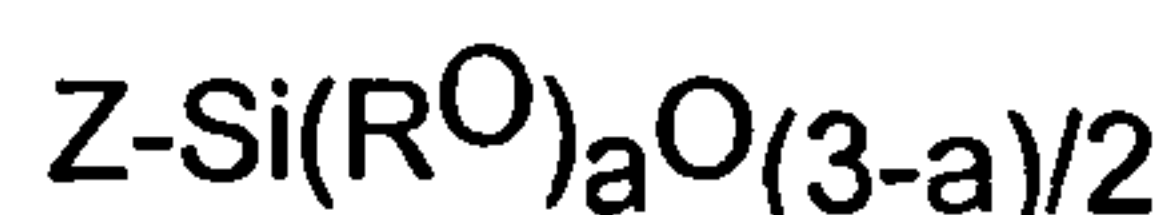
10 La composition A est ensuite mélangée à l'aide d'un petit mélangeur statique avec 2 g de la composition B. Le mélange obtenu est réticulé à température ambiante en 1 heure (ou en 10 minutes à 60°C).

REVENDICATIONS

1. Composition dentaire comprenant:

(1) 1 à 94,999% en poids d'au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant:

- au moins un motif de formule (FS):



dans laquelle:

10

- a = 0, 1 ou 2,

- R^O, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène ou alcoxy,

- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, alcényl ether, oxétane, dioxolane ou carbonate,

- et au moins deux atomes de silicium;

(2) de 5 à 90% en poids d'au moins une charge dentaire;

(3) de 0,001 à 5% en poids d'au moins un amorceur de polymérisation

et/ou de réticulation activable thermiquement comprenant un dérivé du bore de

20

formule (I) et/ou sa ou ses formes solvatées:



dans laquelle:

- les symboles R' sont identiques ou différents et représentent:
 - un radical alkoxy en C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par au moins un élément électroattracteur ou un groupement électroattracteur

- un radical phényle substitué par au moins (i) un élément électroattracteur, (ii) un groupement électroattracteur, ou (iii) un radical hydrocarboné en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié, mono- ou poly- cyclique, saturé, insaturé ou aromatique et substitué ou non par au moins un atome d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié, mono- poly- ou per-halogéné, et
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques, substitué ou non par au moins un élément électroattracteur, ou un groupement électroattracteur,
 - deux groupements R' pouvant être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle à 5 ou 10 atomes avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'hydrogène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical tel que défini pour A ou R' en formule générale (I);
 - les symboles A représentent indépendamment l'un de l'autre:
 - un atome d'halogène et/ou
 - un radical hydroxyle; et
 - x représente 0 ou l'entier 1 ou 2 et y l'entier 1, 2 ou 3 avec la somme de x+y étant égale à 3,
- 20 ladite composition comprenant en outre au moins un composé stabilisant à fonctions animes.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 50% en poids du ou des oligomères ou polymères silicone (1) et de 10 à 80% en poids de la ou des charges dentaires (2).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que,

R^O est un alkyle inférieur en C₁-C₆;

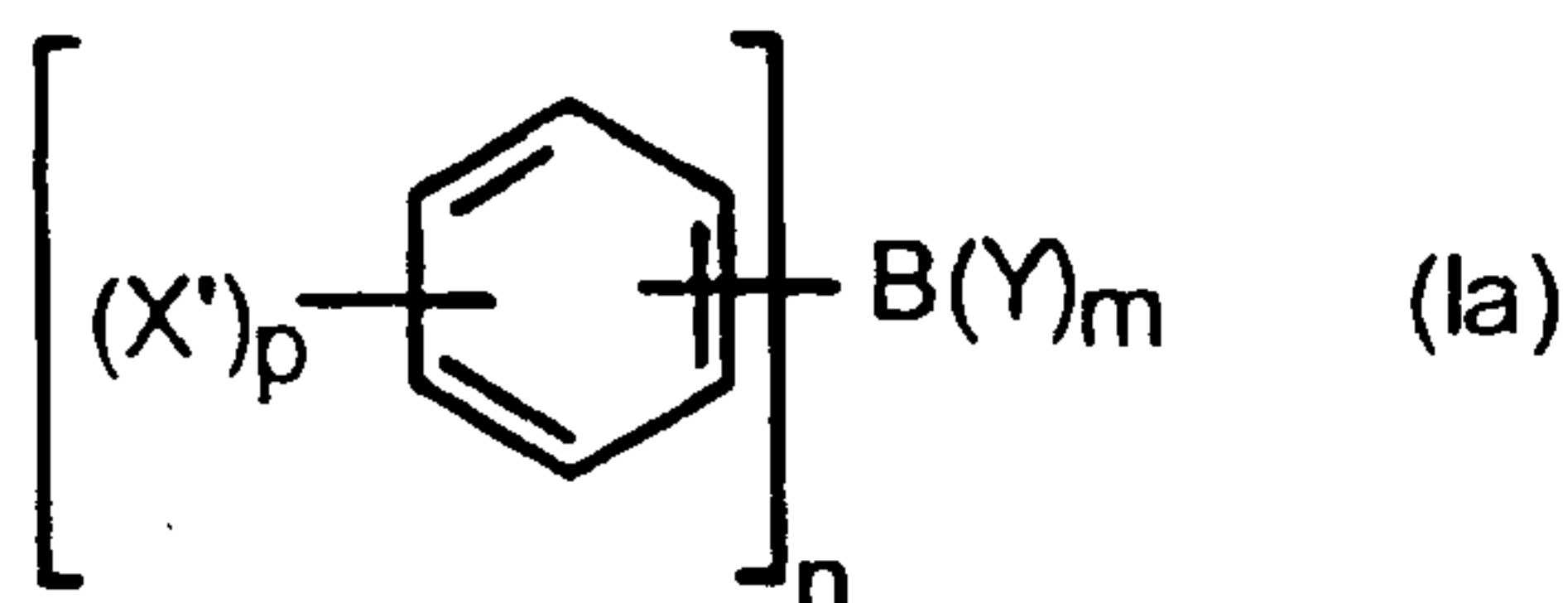
Z est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy et/ou dioxolane; et

dans la définition de R' l'élément électroattracteur est un atome d'halogène et le groupement électroattracteur est CF₃, NO₂ ou CN, et le radical aryle est un biphényle ou naphthyle.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les symboles R' sont choisis de manière à conférer à l'atome de bore auquel ils sont liés un encombrement stérique suffisant pour lui assurer une protection efficace contre des phénomènes d'oxydation et/ou d'hydratation.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les symboles R' contribuent globalement avec les symboles A à un σ_p au moins égal à celui de 3 radicaux (C₆H₄F).

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'amorceur (3) répond à la formule générale (Ia):



dans laquelle:

- 20 – n représente un nombre entier compris entre 1 et 3 et m un nombre entier compris entre 0 et 2 avec la somme de n et m étant égale à 3,
- les symboles Y sont identiques ou différents et représentent
- un groupement hydroxyle,
 - un atome d'halogène,
 - un radical alkoxy en C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié, optionnellement substitué par au moins un élément électroattracteur,

d) deux groupements Y pouvant être liés entre eux de manière à constituer avec l'atome de bore auquel ils sont liés un cycle en C₅-C₁₀ avec ledit cycle pouvant être saturé, insaturé, ponté et/ou aromatique et comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de bore avec l'atome bore présent dans ledit cycle pouvant lui-même être substitué par un radical tel que défini pour Y en formule générale (Ia) et

– les symboles X' sont identiques ou différents et représentent

– un atome d'halogène,

– un radical hydrocarboné en C₁-C₁₂ linéaire, ramifié, mono- ou polycyclique, saturé, insaturé ou aromatique et optionnellement substitué par au moins un élément atome d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié, mono- poly- ou per-halogéné, et

– les indices p sont identiques ou différents et représentent un entier compris entre 0 et 5.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisé en ce que:

les symboles Y représentent un radical alcoxy en C₁-C₈, optionnellement substitués par un atome d'halogène;

les symboles X' sont un radical hydrocarboné en C₁-C₈, optionnellement substitué; et

au moins un des indices p est supérieur à 3.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisé en ce que les indices p sont égaux à 5.

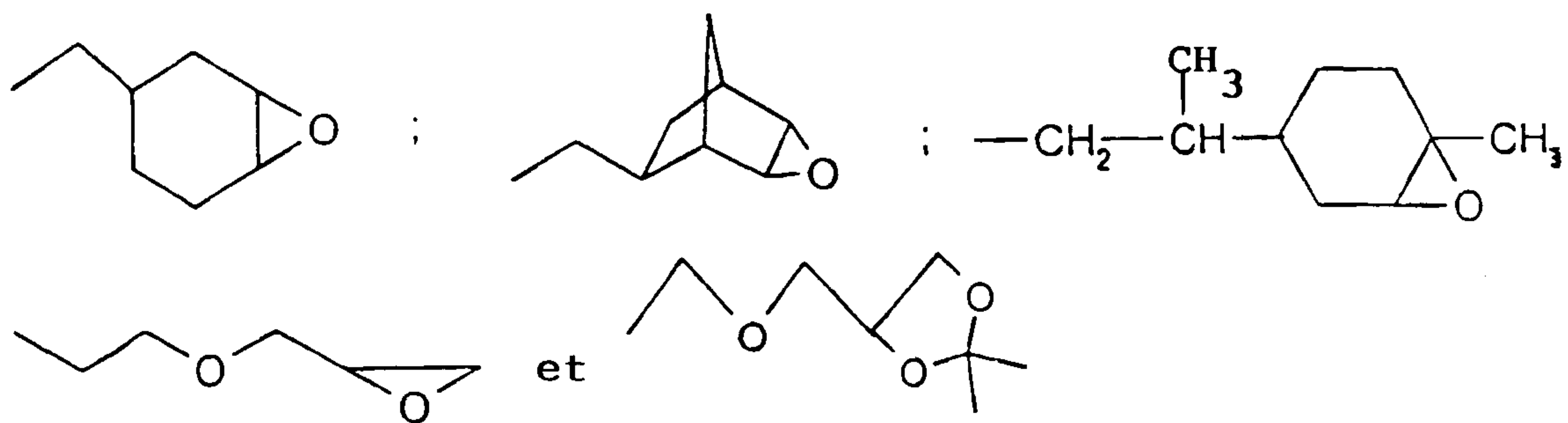
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que Z est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère silicone (1) comporte en outre d'autres fonctions réactives Z.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que les autres fonctions réactives Z sont des fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives sont choisies parmi les radicaux suivants:

10



20

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des monomères, oligomères et/ou polymères réticulables et/ou polymérisables de nature organique.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le composé stabilisant à fonctions amines est une amine encombrée stériquement.

15. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la réalisation de prothèses dentaires.

16. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la réalisation de matériau de restauration dentaire.

17. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la réalisation de dent artificielle.

18. Prothèse dentaire obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

19. Matériau de restauration dentaire obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

10 20. Dent artificielle obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.