

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 481 112

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 08603**

(54) Compositions de ciments utilisables notamment dans l'art dentaire.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). A 61 K 6/02.

(22) Date de dépôt..... 29 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 29 avril 1980, n° 55-57598; 17 novembre 1980, n° 55-162515.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 30-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : KURARAY CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Yoshinori Nagase, Kyoichiro Shibatani, Junichi Yamauchi et Ikuo Omura.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

COMPOSITIONS DE CIMENTS UTILISABLES NOTAMMENT DANS L'ART DENTAIRE

La présente invention se rapporte à des compositions de ciments qui comprennent une matière de charge, un liant à utiliser en mélange avec la matière de charge et un agent réticulant qui sert à polymériser le liant.

5 L'invention peut être appliquée notamment mais non exclusivement à des matières de restauration dentaire, par exemple des matières composites d'obturation dentaire, des matières pour couronnes et bridges, des matières pour dents artificielles, des matières pour cimenter les dents, 10 etc., et à d'autres matières médicinales, par exemple des matières à cimenter les os et matières analogues, parmi lesquelles l'application préférée est l'application à des matières composites d'obturation ; par suite, l'invention sera décrite ci-après en référence particulière à ce domaine dans des limites ne préjugeant pas de sa généralité. 15

Les matières de restauration dentaire sont composées d'un mélange d'une matière de charge en fines particules qui est le composant principal, d'un monomère polymérisable qui sert de liant et d'un agent réticulant 20 qui sert à durcir le monomère polymérisable. Ces matières sont introduites dans les cavités dentaires puis durcies ou bien durcies et moulées à des formes déterminées avant d'être fixées sur la dent.

Dans le domaine de matières composites d'obturation dentaire, on a utilisé antérieurement, en tant que liants, des mélanges de monomères obtenus en diluant le 2,2'-bis-[p-(gamma-méthacryloxy-bêta-hydroxypropoxy)-phényl]-propane (en abrégé ci-après "bis-GMA") par un monomère tel que le diméthacrylate du triéthylène glycol, le 30 diméthacrylate du tétraéthylène glycol, etc. De telles matières composites d'obturation dentaire sont décrites en détail par exemple dans les brevets des Etats-Unis n° 3 066 112, 3 926 906, etc. ; toutefois, ces matières

composites connues pour l'obturation des dents ont des inconvénients : de très faibles résistances à la compression et à l'abrasion, et on ne les a utilisées que pour l'obturation des dents antérieures, pour lesquelles on n'exige pas de telles propriétés mécaniques.

Dans le but d'accroître la résistance à la compression, on a procédé à des études approfondies relativement aux monomères pouvant servir de liants. Ainsi par exemple, dans le brevet des Etats-Unis n° 3 721 644, on indique que des méthacrylates tétrafonctionnels monomères possédant un squelette de Bisphénol A ont un effet favorable sur la résistance à la compression. Toutefois, les fortes viscosités de ces monomères rendent leurs manipulations difficiles de sorte qu'il a été impossible d'ajouter de telles matières de charge en fortes proportions. Le brevet des Etats-Unis n° 3 845 009 indique que des méthacrylates tétrafonctionnels à squelette de phénol ont un effet favorable sur la résistance à la compression. Toutefois, les résistances à la compression auxquelles on parvient sont loin d'approcher les résistances nécessaires pour l'utilisation pratique.

Parmi les divers acrylates et méthacrylates utilisés comme liants dans les matières composites d'obturation dentaire, on peut citer les uréthane-acrylates monomères décrits dans les brevets des Etats-Unis n° 3 862 920 et n° 3 931 670. Dans ces brevets, on indique que ces uréthane-acrylates monomères possèdent des propriétés d'adhérence sur les cavités dentaires mais dans les descriptions correspondantes, on ne cite que des monomères difonctionnels et trifonctionnels qui ne confèrent pas de hautes résistances à la compression ou à l'abrasion.

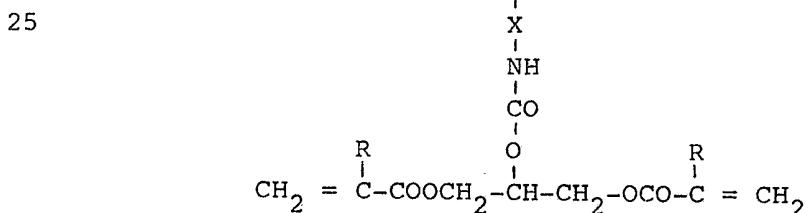
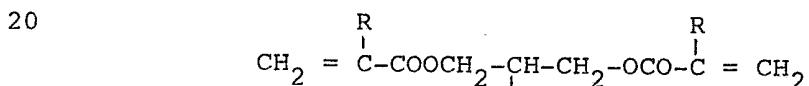
La présente invention concerne en premier lieu des compositions de ciments donnant des produits durcis qui possèdent des résistances à la compression et à l'abrasion suffisamment élevées pour permettre l'application à des matières composites d'obturation dentaire.

L'invention concerne également des matières variées de restauration dentaire qui possèdent de hautes résistances à la compression et à l'abrasion.

Les matières composites d'obturation dentaire 5 selon l'invention (spécialement celles utilisées pour les molaires) ont de hautes résistances à la compression et à l'abrasion et peuvent être utilisées pour l'obturation de cavités dentaires, cette utilisation constituant un autre objet de l'invention.

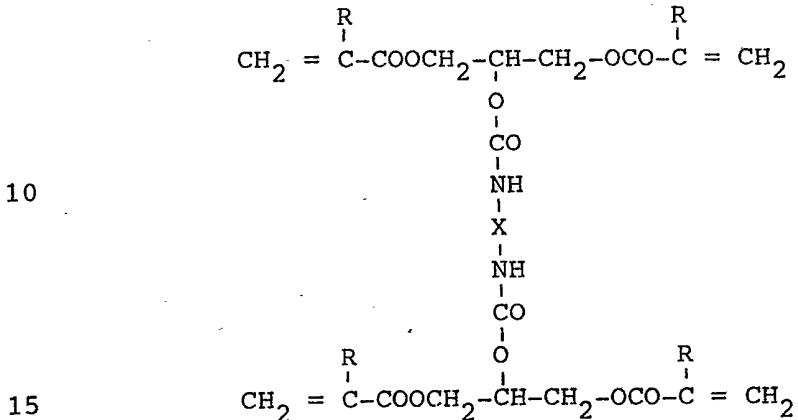
10 D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints dans une composition de ciment qui comprend une matière de charge, un liant à utiliser en mélange avec la matière de charge 15 et un agent réticulant qui sert à polymériser le liant, composition de ciment qui se caractérise en ce que le liant comprend, sur son poids total, de 20 à 100 % en poids de (A) un monomère polymérisable par les radicaux libres qui répond à la formule :



30 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et X est un radical organique contenant de 1 à 48 atomes de carbone, et de 0 à 80 % en poids de (B) un monomère mono-, di- ou trifonctionnel polymérisable par les radicaux libres et copolymérisable avec le monomère (A) 35 ci-dessus.

La caractéristique principale de l'invention réside dans l'utilisation en tant que liant pour les compositions de ciments d'un monomère d'uréthane-acrylate tétrafonctionnel -appelé ci-après monomère (A)- possédant 5 la structure suivante :

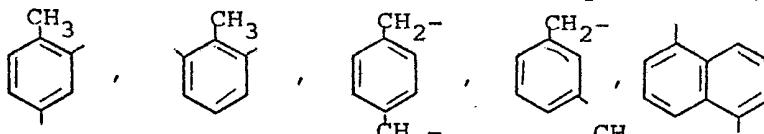


10 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et X est un radical organique contenant de 1 à 48 atomes de carbone ; lorsqu'on utilise un tel monomère, on obtient des compositions de ciments dont les 15 produits de durcissement, comme on le verra ci-après, ont des propriétés mécaniques (par exemple la résistance à la compression, la résistance à l'abrasion, la dureté, etc.) notamment améliorées.

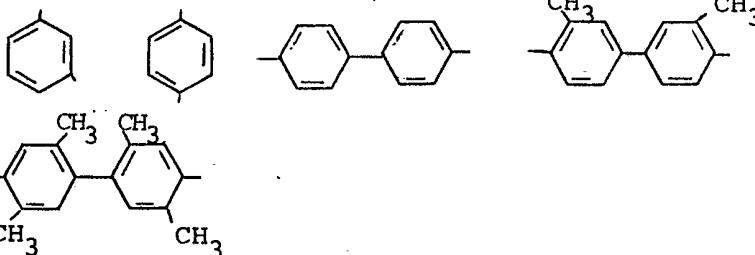
20 Dans la formule ci-dessus, X peut représenter un radical organique quelconque contenant de 1 à 48 atomes de carbone, mais il représente en général un radical hydrocarboné aliphatique, aromatique ou alicyclique dont le squelette peut être interrompu par l'oxygène. Comme exemples particuliers de ces radicaux, on citera : des 25 radicaux d'hydrocarbures aliphatiques y compris (i) des groupes alkylènes tels que : $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_9-$, $-(\text{CH}_2)_{18}-$, $-(\text{CH}_2)_{11}-\underset{\text{C}_6\text{H}_{13}}{\overset{\text{CH}}{\text{C}}}-$ etc. ;

(ii) des groupes alkyloxyalkylènes tels que : $-C_2H_4OC_2H_4-$, $-(CH_2)_6-O-(CH_2)_6-$ etc., et les groupes analogues ; des radicaux d'hydrocarbures aromatiques y compris (i) des groupes arylènes et alkarylènes tels que :

5



10



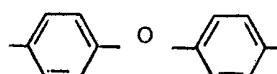
15

(ii) des groupes aralkarylènes tels que :



20

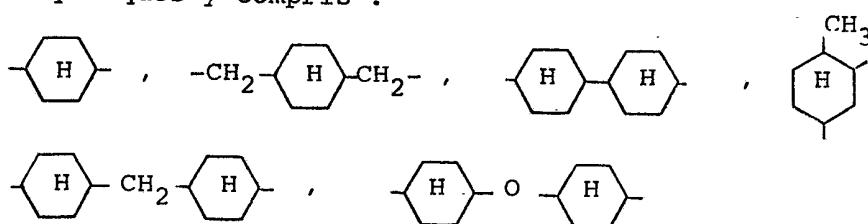
(iii) des groupes aryloxyarylènes tels que :



25

et les groupes analogues ; des radicaux d'hydrocarbures alicycliques y compris :

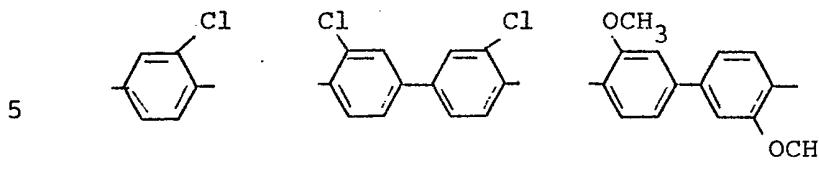
30



et les groupes analogues.

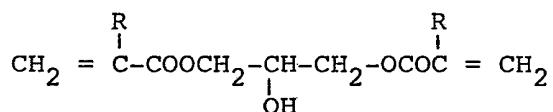
D'autre part, ces groupes peuvent contenir un ou plusieurs substituants tels que des halogènes, des groupes amino, des groupes alkylamino en C1-C3, des groupes

alcoxy en C1-C3 ; comme exemples de tels groupes substitués, on citera :



On peut donc utiliser comme monomères (A) dans l'invention des monomères dans lesquels X possède des structures variées ; cependant, pour des raisons de coloration 10 des produits de durcissement, on préfère ceux pour lesquels X est un radical aliphatique ou alicyclique à ceux pour lesquels X représente un radical aromatique. D'autre part, pour des raisons de rétraction au durcissement, on préfère ceux pour lesquels le nombre des atomes de carbone 15 est de 6 ou plus ; par contre, ceux qui contiennent un trop grand nombre d'atomes de carbone donnent des produits de durcissement dont la densité de réticulation est amoindrie, d'où une moins forte amélioration des propriétés mécaniques ; par conséquent, la limite supérieure du nombre 20 des atomes de carbone sera de préférence de 20. Dans le monomère (A), R peut représenter un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. La formule du monomère (A) contient 4 symboles R ; ces 4 symboles n'ayant pas nécessairement des significations identiques.

25 Le monomère (A) peut être préparé en faisant réagir 2 moles d'un diacrylate ou diméthacrylate du glycérol :



30 et une mole d'un diisocyanate organique (OCN-X-NCO). Les acrylates et diméthacrylates du glycérol sont des composés connus qu'on peut obtenir en faisant réagir l'acrylate ou méthacrylate de glycidyle avec l'acide acrylique ou méthacrylique. Les diisocyanates organiques utilisés dans l'invention sont également des composés connus et un grand

nombre d'entre eux sont des produits du commerce qu'on peut obtenir facilement. Les diisocyanates organiques utilisés dans l'invention doivent répondre à la définition donnée ci-dessus pour X et par conséquent, parmi ceux

- 5 qui conviennent, on peut citer l'éthylène diisocyanate, le triméthylène diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, le 2,4-tolylène diisocyanate, le métaxylène diisocyanate, le 4,4'-diphényl diisocyanate, le
 10 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le phénoxy-phényl diisocyanate, le cyclohexylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, etc. La réaction entre le diacrylate ou diméthacrylate du glycérol et le diisocyanate organique peut être
 15 effectuée en utilisant un catalyseur du type couramment utilisé pour les réactions entre les alcools et les isocyanates (par exemple le dilaurate de dibutyl-étain) en l'absence d'un solvant ou en solution dans un solvant. Le solvant utilisé est un solvant organique ne contenant pas
 20 d'hydrogène actif, par exemple le chlorure de méthyle, le benzène, le toluène, etc. La réaction est de préférence effectuée à une température qui peut aller jusqu'à 100°C (en général de 20 à 90°C), ce qui permet d'éviter une polymérisation radicalaire du diacrylate ou diméthacrylate
 25 monomère, et une durée de réaction d'une à deux heures donne le monomère (A) avec un rendement presque quantitatif. Après la réaction, le monomère (A) peut être isolé par élimination du solvant mais de préférence on fait appel à la chromatographie de liquide afin de parvenir à
 30 un produit à haute pureté.

Le monomère (A) peut être polymérisé facilement à l'aide d'un agent réticulant du type utilisé dans les compositions de ciments connues. Quoiqu'on puisse utiliser le monomère (A) seul comme liant de compositions de
 35 ciments, on l'utilise de préférence en combinaison avec un monomère liant de type classique (en abrégé ci-après

"monomère (B)". Les proportions relatives entre le monomère (A) et le monomère (B) sont réglées dans les intervalles suivants :

5 - monomère (A) : 20 à 100 % en poids (de préférence 20 à 95 %) ;

- monomère (B) : 80 à 0 % en poids (de préférence 80 à 5 %) ;

et si l'on veut parvenir aux effets du monomère (A) décrits ci-après, il faut utiliser 20 % en poids ou plus 10 de ce monomère comme liant. L'utilisation du monomère (A) conduit à des compositions de ciments qui possèdent les propriétés suivantes :

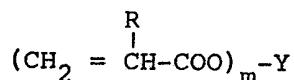
15 a) du fait que le monomère (A) est tétrafonctionnel, la composition donne un produit de durcissement à forte densité de réticulation et par conséquent forte dureté Brinell, et la résistance à la compression du produit de durcissement est très forte ;

b) le produit de durcissement possède une haute résistance à l'abrasion ;

20 c) du fait que le monomère (A), contrairement à ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 3 721 644, n'est pas très visqueux, il est facile de le mélanger avec une matière de charge et on peut ainsi obtenir une composition de ciment à forte teneur en matières de charge 25 (par exemple une teneur en matières de charge de 60 à 80 % en poids dans la composition), ce qui ajoute encore à la résistance à la compression et à la résistance à l'abrasion.

30 Mais comme la composition de ciment, pour l'utilisation pratique, doit répondre à des exigences autres que la résistance à la compression et la résistance à l'abrasion, à savoir une viscosité encore réduite pour permettre des manipulations faciles, une rétraction au durcissement encore réduite, une absorption constante 35 d'humidité, etc., on utilise également un monomère permettant d'ajuster ces propriétés : c'est le monomère (B).

On utilise en tant que monomères (B) des monomères mono-, di- et trifonctionnels copolymérisables avec le monomère (A). On peut les choisir correctement parmi ceux utilisés comme liants dans les compositions de 5 ciments classiques. Plus précisément, on utilise des acrylates et méthacrylates monomères répondant à la formule ci-après, et on peut également utiliser d'autres monomères tels que le styrène, l'acrylate de vinyle, etc. Parmi les acrylates et méthacrylates monomères utilisés, on citera 10 les monomères répondant à la formule:



dans laquelle Y représente un radical organique contenant de 1 à 50 atomes de carbone et m est égal à 1, 2 ou 3. Il 15 existe de nombreux exemples de tels monomères qu'on cite ci-après et qui ont tous été utilisés antérieurement comme monomères liants dans des matières de restauration dentaire.

(i) Lorsque m est égal à 1, les monomères pour 20 lesquels Y représente un radical hydrocarboné aliphatique en C1-C4, à savoir les monométhacrylates monomères tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, etc. Le radical hydrocarboné peut porter un groupe hydroxy. 25 Parmi ces monomères, le méthacrylate de méthyle est le plus courant.

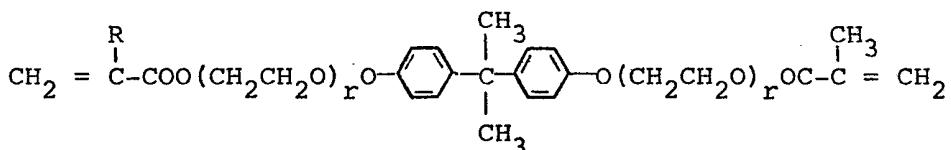
(ii) Lorsque m est égal à 2 :

a) des monomères pour lesquels Y représente un groupe alkylène en C2-C8, c'est-à-dire les diacrylates et diméthacrylates monomères tels que les diacrylates et diméthacrylates de l'éthane diol, du propane diol du butane diol, du glycol néopentylique, de l'hexane diol, de l'octane diol, du glycérol, etc.

b) Les monomères pour lesquels Y représente 35 $CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n$, n étant un nombre de 0 à 13, à savoir les diacrylates et diméthacrylates monomères tels que les

diacrylates et diméthacrylates du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, du tétraéthylène glycol, de l'octa-éthylène glycol, du dodécaéthylène glycol, etc. ;

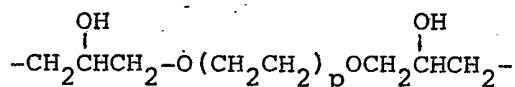
c) les monomères pour lesquels Y est le radical d'un dérivé du Bisphénol A, c'est-à-dire les diacrylates et diméthacrylates monomères tels que le diacrylate et le diméthacrylate du Bisphénol A, le 2,2'-bis-[p-(gamma-acryloxy-(ou méthacryloxy)-bêta-hydroxypropoxy)-phényl]-propane [bis-GMA], le 2,2'-bis-[acryloxy (ou méthacryloxy) (poly)-éthoxyphényl]-propane de formule :



15

dans laquelle r est un nombre allant de 1 à 9, le 2,2'-bis-[4- acryloxy-(ou méthacryloxy)-propoxyphényl]-propane, etc. parmi lesquels on préfère ceux qui contiennent de 15 à 25 atomes de carbone ;

20 d) les monomères pour lesquels Y représente :



p étant égal à 1 ou 2, c'est-à-dire le 1,2-bis-[3- acryloxy-(ou méthacryloxy)-2-hydroxypropoxy]-éthane et le 1,4-[3- acryloxy-(ou méthacryloxy)-2-hydroxypropoxy]-butane ;

25 e) les monomères pour lesquels Y représente AOCONHNHCOOA , A représentant un groupe alkylène en C2-C10, c'est-à-dire les uréthane diacrylates et -diméthacrylates monomères qui sont décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 3 862 920.

30 (iii) Lorsque m est égal à 3, par exemple le tri-acrylate ou triméthacrylate du triméthylolpropane, du triméthyloléthane, etc.

35 Le monomère (B) peut être choisi de manière appropriée parmi ceux mentionnés ci-dessus en fonction des propriétés particulières recherchées dans la composition

de ciment. Pour les matières composites d'obturation dentaire, on utilise divers diacrylates et diméthacrylates mentionnés ci-dessus et en particulier on utilise de préférence le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate du tétraéthylène glycol, etc., ceci afin d'ajuster la viscosité du liant, et on utilise de préférence le bis-GMA pour empêcher une rétraction du produit au durcissement. Par contre, pour régler l'absorption d'humidité par le produit de durcissement, on ajoute lorsque c'est nécessaire une quantité appropriée d'un monomère hydrophobe tel que le diméthacrylate du glycol néopentylique, ou d'un monomère hydrophile comme le 1,2-bis-[3-acryloxy-(ou méthacryloxy)-2-hydroxypropoxy]-éthane. Pour les matières pour couronnes et bridges et pour dents artificielles, on utilise des monométhacrylates tels que du méthacrylate de méthyle aussi bien que les diacrylates et diméthacrylates mentionnés ci-dessus. Pour réaliser un équilibre dans les diverses propriétés exigées, on peut utiliser non pas un monomère (B) seul mais un mélange de deux ou plusieurs des monomères mentionnés ci-dessus en référence au monomère (B). En plus des monomères mentionnés ci-dessus, on peut encore utiliser divers monomères décrits dans les brevets des Etats-Unis n° 3 751 399 et 4 177 563.

La matière de charge, qui est un composant important des compositions de ciments selon l'invention, peut être choisie parmi les diverses matières de charge connues. Ainsi par exemple, on utilise en général des poudres minérales à haute dureté et bas coefficient de dilatation à la chaleur, par exemple des verres, entre autres le verre de sodium, le verre de baryum, le verre de strontium, le verre au silicate de bore, etc., le quartz cristallin, la silice fondue, l'alumine, des aluminosilicates, la silice amorphe, les matières céramiques vitreuses et des matières analogues. De préférence, la surface de ces poudres minérales est soumise à un traitement préalable par un agent de couplage qui permet d'améliorer l'adhérence avec les

liants. On utilise de préférence pour le traitement des surfaces un agent de couplage du type silane selon une pratique courante (cf. brevets des Etats-Unis n° 3 751 399, n° 3 926 906, etc.). Parmi les silanes qui servent d'agents de couplage, on citera des composés tels que le vinyltrichlorosilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le gamma-mercaptopropyltriéthoxysilane, etc., et ces composés sont utilisés en revêtements en quantité de 0,1 à 20 % du poids de la matière de charge minérale, selon la dimension de particule de cette dernière. En outre, la matière de charge peut consister en une matière composite obtenue en appliquant à la surface de la matière de charge minérale silanisée (c'est-à-dire traitée par un silane) un revêtement d'un polymère organique (par exemple les polymères des divers acrylates et méthacrylates mentionnés ci-dessus) en quantités représentant jusqu'à 200 %, en général de 10 à 200 % du poids de la matière de charge minérale. De telles matières de charge sont décrites dans le brevet britannique n° 1 278 413. Quoiqu'il n'existe pas de restriction particulière relativement à la dimension de particule de la matière de charge, on utilise en général des matières de charge dont la dimension de particule peut aller jusqu'à 200 microns et plus spécialement de 0,1 à 100 microns (dimension de particule moyenne : 0,2 à 20 microns). On peut en outre utiliser des particules microfines de dimension allant jusqu'à 0,1 micron, en général des particules microfines de silice amorphe, d'alumine ou de bioxyde de titane à une dimension de 10 à 50 millimicrons et ces matières microfines sont de préférence utilisées en mélange avec les matières de charge minérale à forte dimension de particule mentionnées ci-dessus. On a constaté que la résistance à la compression était encore améliorée lorsqu'on ajoutait 40 à 10 parties en poids d'une matière de charge en particules microfines à 90 à 50 parties en poids d'une matière de charge du type ci-dessus. La quantité de matière de charge est de préférence, dans la composition de ciment,

de 18 à 230 % en volume, par rapport au volume du liant (environ 30 à 85 % en poids de la matière de charge par rapport au poids total de cette dernière et du liant), et pour les matières composites d'obturation dentaire, des-
5 quelles on exige de hautes propriétés mécaniques, on uti-
lise de préférence la matière de charge en quantité de 50 %
en poids ou plus, spécialement de 60 à 85 % en poids, par
rapport au poids total de la matière de charge et du liant.
En plus des matières de charge minérales mentionnées ci-
10 dessus, on peut également utiliser des poudres de polymères
organiques par exemple de polyméthacrylates de méthyle,
etc. (à des dimensions de particules moyennes de 1 à 100
microns ou voisines) ; ces particules de polymères orga-
niques sont utilisées principalement dans les matières pour
15 dents artificielles et couronnes et bridges. Même dans les
matières composites d'obturation dentaire, on peut rempla-
cer une partie (jusqu'à 50 % en poids) de la matière de
charge minérale par ces poudres de polymères organiques.

Bien que l'agent réticulant utilisé dans l'inven-
20 tion soit de préférence un photosensibilisant activé par
l'énergie lumineuse et qui peut déclencher la polymérisa-
tion des doubles liaisons éthyléniques ou un système cons-
titué d'un peroxyde et d'un activateur capable de déclen-
cher la polymérisation à température relativement basse,
25 on peut également utiliser une matière qui se décompose
à haute température et est capable de déclencher la poly-
mérisation des doubles liaisons éthyléniques dans les cas
où les matières selon l'invention peuvent être soumises
à un durcissement à haute température (par exemple dans le
30 cas des dents artificielles). Comme exemples de photosen-
sibilisants, on citera le diacéthyle, le benzile, l'alpha-
naphtile, le bêta-naphtile, l'acénaphtène, la camphoquinone,
etc. On peut en outre utiliser en combinaison avec le
photosensibilisant un agent réducteur capable de réduire,
35 à l'état excité, ce dernier. Comme exemples de systèmes de

peroxyde et d'activateur, on citera des mélanges d'un peroxyde et d'une amine (par exemple du peroxyde de benzoyle et de la N,N-diéthanol-p-toluidine), des mélanges d'un peroxyde et d'un activateur au cobalt (par exemple du peroxyde de méthyléthylcétone et du naphténate de cobalt), etc. Comme exemples de matières se décomposant à haute température et capables de déclencher la polymérisation, on citera des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de lauroyle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tert.-butyle, etc. le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, etc. La quantité d'agent réticulant en général utilisée se situe dans l'intervalle de 0,01 à 20 % du poids du monomère. Lorsqu'on utilise comme inducteur de polymérisation un mélange d'un peroxyde et d'un activateur, il est nécessaire d'empêcher un durcissement de la matière selon l'invention au cours du stockage en divisant cette matière en deux portions dans l'une desquelles on incorpore le peroxyde, l'activateur étant introduit dans l'autre portion. Par conséquent, dans un tel cas, les matières selon l'invention sont fournies aux utilisateurs (par exemple dentistes, prothésistes, etc.) en deux ou plusieurs emballages, les utilisateurs pouvant préparer eux-mêmes les compositions. Dans les autres cas, les matières peuvent être fournies en un seul emballage. En outre, les compositions de ciments selon l'invention contiennent quelquefois, en plus des composants fondamentaux décrits ci-dessus, un inhibiteur, un anti-oxydant, un absorbeur de lumière ultraviolette, un colorant, un additif modifiant la viscosité, etc. selon les nécessités.

L'une des applications représentatives des compositions de ciments selon l'invention réside dans l'obtention des cavités dentaires. On décrit ci-après un exemple d'une telle application.

Les composants fondamentaux décrits ci-dessus (le liant, la matière de charge et l'agent réticulant) sont mélangés sous forme d'une composition pâteuse. Lorsque

- l'agent réticulant est un système peroxyde-activateur, le peroxyde et l'activateur sont emballés séparément et mélangés juste avant emploi. La cavité dentaire à obturer est traitée au préalable par un agent d'attaque (de l'acide phosphorique aqueux) puis revêtue d'un agent d'adhérence (une solution d'un méthacrylate monomère portant un groupe acide phosphorique, etc.), selon des pratiques classiques, et la composition selon l'invention est ensuite introduite dans la cavité dentaire. Le durcissement est terminé en quelques minutes et la dent est reconstituée. Comme les compositions selon l'invention ont de hautes résistances à la compression et à l'abrasion, elles peuvent être utilisées non seulement pour la restauration des dents antérieures mais également pour la restauration des molaires.
- Dans un autre exemple, en tant que matières pour bridges et couronnes, les compositions selon l'invention sont utilisées de la manière suivante : les matières de charge utilisées sont principalement les matières de charge minérales décrites ci-dessus et les matières de charge à base de polymères organiques tels que le polyméthacrylate de méthyle. On utilise comme liant un mélange du monomère (A) avec le monomère (B), lequel est un monomère monofonctionnel tel que le méthacrylate de méthyle ou un mélange d'un tel monomère avec un monomère difonctionnel tel que le diméthacrylate de l'éthylène glycol, le diméthacrylate du triéthylène glycol, le diméthacrylate de Bisphénol A, etc., selon les nécessités. En général, le composant monomère liquide et le composant matière de charge en particules sont emballés séparément et adressés aux utilisateurs sous cette forme ; l'utilisateur les mélange juste avant emploi. Il mélange les deux composants sous forme d'une pâte qu'il met à la forme voulue dans un moule selon une pratique courante. Le durcissement est réalisé à température élevée, 60 à 120°C, à pression normale ou sous pression. Le bridge durci est soumis à un traitement de finissage et fixé dans la cavité buccale.

De plus, lorsque les compositions selon l'invention sont utilisées comme matières pour dents artificielles, matières de ciments dentaires, matières de ciments pour os, etc., on les utilise selon les techniques connues 5 pour chacun de ces domaines. Pour ces applications, il n'est pas nécessaire de modifier les pratiques habituelles.

Comme on l'a dit précédemment, l'incorporation du monomère (A) selon l'invention dans les compositions de ciments permet de parvenir à des produits de durcissements à haute dureté, avec des résistances à la compression et à l'abrasion extrêmement améliorées. En outre, 10 comme la viscosité du monomère (A) n'est pas forte, on peut augmenter la proportion de matière de charge, ce qui présente l'avantage d'ajouter encore à la résistance à 15 la compression et la résistance à l'abrasion. De telles compositions de ciments peuvent être utilisées avec avantage dans des matières composites d'obturation dentaire, des matières pour couronnes et bridges, des matières pour dents artificielles, des matières de ciments dentaires, 20 des matières de ciments d'os, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

25 EXEMPLE 1 - Synthèse du monomère (A)

Dans un ballon de 2 litres équipé d'une tubulure d'introduction d'azote, d'un condenseur refroidi à l'eau, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome d'un litre et d'un agitateur en verre, on introduit 168 g d'hexaméthylène 30 diisocyanate et 200 ml de chlorure de méthylène et on déplace l'air contenu dans l'appareil par de l'azote.

Dans l'ampoule à brome également purgée à l'azote au préalable, on place 432 g de diméthacrylate du glycérol, 0,15 g de dilaurate de di-n-butyl-étain et 200 ml de chlorure de méthylène. 35

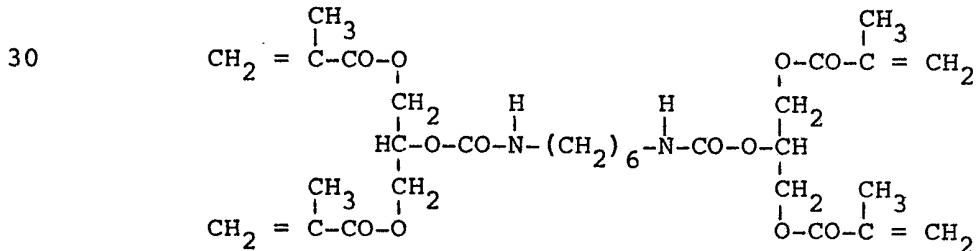
Le contenu de l'ampoule à brome est ajouté goutte à goutte, en une heure ; on fait ensuite réagir pendant

encore une heure. Au cours de cette période, on refroidit le ballon de manière à maintenir la température intérieure à 25°C environ. Après la réaction, on isole le produit en éliminant le chlorure de méthylène.

5 Identification du produit de réaction

La détermination de la structure du produit obtenu a été conduite de la manière suivante : l'analyse élémentaire a donné C : H : N : O = 57,9 : 7,0 : 4,5 : 30,6 (valeurs calculées C : H : N : O = 57,7 : 7,1 : 4,5 : 30,7). Le spectre de résonance magnétique nucléaire à 60 MHz d'une solution du produit de réaction ci-dessus dans CDCl_3 présente des absorptions indiquant la présence de CH_2 = à δ 5,33 et δ 6,07 avec une intensité intégrée de 8 respectivement, une absorption indiquant la présence de H_3C - à δ 1,90 avec une intensité intégrée de 12, des absorptions indiquant la présence de $-\text{CH}_2-$ à δ 4,03-4,50 avec une intensité intégrée de 8, à δ 2,90-3,30 avec une intensité intégrée de 4 et à δ 1,06-1,63 avec une intensité intégrée de 8, et une absorption indiquant la présence de $\text{HN}-$ et $-\text{O}-\text{C}-\text{H}-$ à δ 4,70-5,40 avec une intensité intégrée de 4. En outre, le spectre infrarouge présente une absorption indiquant la présence de $\text{C}=\text{C}$ à 1640 cm^{-1} , une absorption indiquant la présence de $\text{O}=\text{C}$ à 1730 cm^{-1} et une absorption indiquant la présence de $\text{HN}-$ à 3400 cm^{-1} .

Les résultats obtenus ci-dessus permettent d'identifier le produit de réaction comme un monomère de structure ci-après (monomère A₁) :



Préparation de matières d'obturation dentaire

On mélange aux diverses proportions indiquées dans le tableau I ci-après le monomère (A_1) ci-dessus, du diméthacrylate de triéthylène glycol (monomère B_1), de la poudre de quartz à une dimension de particule de 0,5 à 100 microns (dimension de particule moyenne : 10 microns) revêtue de gamma-méthacryloxypropyltriméthoxy-silane, de la N,N-diéthanol-p-toluidine, du peroxyde de benzoyle et, en tant qu'additif modifiant la viscosité, une silice anhydre ultrafine (dimension de particule moyenne : environ 7 millimicrons, produit du commerce Aerosil 380 de la firme Japan Aerosil K. K.) préparant ainsi respectivement les pâtes universelles (U) et les pâtes de catalyseurs (C).

TABLEAU I

Nº	1		2		3	
	U	C	U	C	U	C
	15	15	12,30	12,30	18,45	18,45
20	Monomère A_1	6,15	6,15	12,30	12,30	18,45
25	Monomère B_1	18,45	18,45	12,30	12,30	6,15
30	Poudre de quartz.....	73,90	73,90	73,90	73,90	73,90
	Silice anhydre.....	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
	Activateur.....	0,25	-	0,25	-	0,25
	Peroxyde de benzoyle...	-	0,44	-	0,44	-
	C/M	1,25	1,25	1,27	1,27	1,28

Les quantités indiquées sont des parties en poids mais le rapport C/M est le rapport en volume de la matière de charge au monomère.

35 A titre de comparaison, on prépare les compositions du tableau II ci-après dans lesquelles le produit

de réaction polymérisable ci-dessus (monomère A_1) a été remplacé par le bis-GMA (monomère B_2).

TABLEAU II

Nº	1		2	
	U	C	U	C
	:	:	:	:
Monomère B_2	12,30	12,30	18,45	18,45
Monomère B_1	12,30	12,30	6,15	6,15
Poudre de quartz.....	73,90	73,90	73,90	73,90
Silice anhydre.....	1,50	1,50	1,50	1,50
Activateur.....	0,25	-	0,25	-
Peroxyde de benzoyle.....	-	0,44	-	0,44
C/M	1,29	1,29	1,32	1,32

20 Détermination des propriétés des produits de durcissement

Pour chacun des produits ci-dessus, on a mélangé la pâte U et la pâte C en parties égales et on a durci à température ambiante. Après durcissement, on a conservé à 37°C pendant 24 heures avant de prélever les éprouvettes pour mesure des propriétés physiques. On trouvera dans le tableau III ci-après la résistance à la compression et la dureté Brinell de chacun des produits de durcissement.

TABLEAU III

Nº	:			:		:		:	
	1	2	3	compara-	compara-	essai	essai	1	2
	:	:	:	1	2	1	2	1	2
Résistance	:	:	:	:	:	:	:	:	:
à la compression, N/cm ²	29 891	30 715	29 891	24 132	23 740				
Dureté									
Brinell	47	52	54	47	46				

Dans le tableau ci-dessus, la résistance à la compression est la résistance à la rupture mesurée par compression de l'éprouvette du produit durci (4 mm de diamètre et 4 mm de hauteur) à une vitesse de 2 mm/mn, et la 5 dureté Brinell est mesurée sur l'éprouvette à surface abrasée au microduromètre Brinell sous une charge de 25 kg, avec une bille d'acier de 1,5 mm de diamètre et une dureté de pression de 30 s.

Les résultats rapportés dans le tableau III ci-dessus montrent que les matières selon l'invention donnent 10 des produits de durcissement qui, comparativement aux matières dentaires composites classiques dans lesquelles les monomères sont le bis-GMA et le diméthacrylate du triéthylène glycol, ont des propriétés mécaniques supérieures.

15 Obturation de cavités dentaires

On forme une cavité dans chaque dent extraite et on introduit dans chacune des cavités une pâte préparée à partir de chacune des compositions du Tableau I, mélangée avec de l'oxyde de fer qui sert de colorant. Toutes 20 les pâtes ont durci en 5 mn. Ainsi donc, les cavités ont été obturées et les dents restaurées à l'aide des matières selon l'invention, et la couleur des parties restaurées s'accorde bien avec celle des dents. Cette expérience confirme que les matières selon l'invention peuvent être utilisées avec satisfaction comme matières dentaires.

25 EXEMPLE 2 - Synthèse du monomère (A₂)

On procède à des opérations analogues à celles de l'exemple 1, en remplaçant l'hexaméthylène diisocyanate utilisé dans cet exemple, par 200 g de 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate.

30 Après la réaction et l'élimination du chlorure de méthylène, le liquide visqueux obtenu est dissous dans l'alcool méthylique et le diméthacrylate du glycérol non converti est séparé par chromatographie de liquide (colonne : Radial PAK-A, solvant eau/alcool méthylique, 30 : 70).

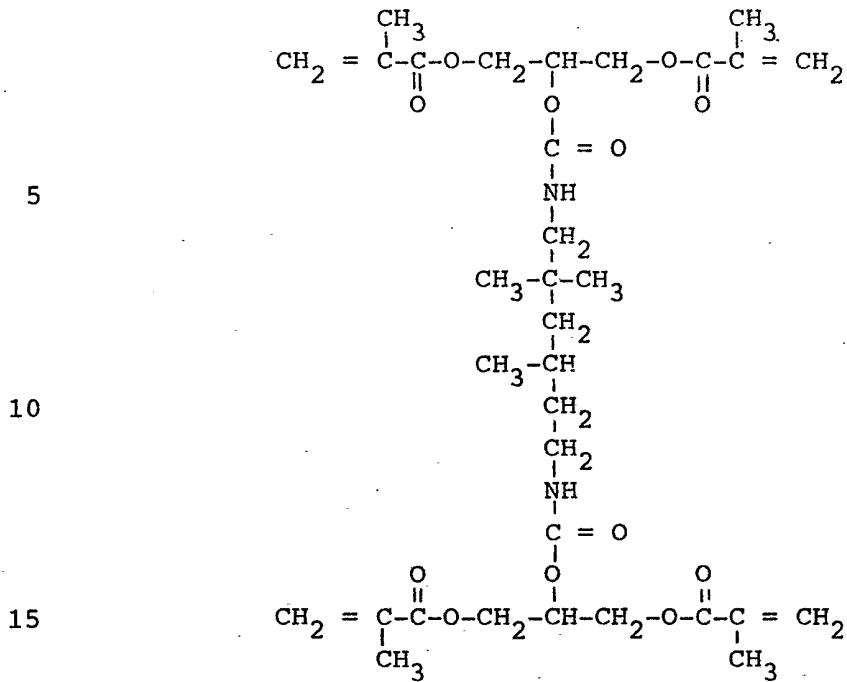
Le rendement s'élève à 95 % par rapport au 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène diisocyanate. Le produit est un liquide visqueux jaune pâle qui ne cristallise pas même lorsqu'on le refroidit à 0°C.

5 Identification du produit de réaction

La détermination de la structure du produit a été conduite de la manière suivante : l'analyse élémentaire a donné C : H : N : O = 59,6 : 7,4 : 4,2 : 29,3 (valeurs calculées C : H : N : O = 59,5 : 7,6 : 4,2 : 29,3).

10 Le spectre de résonance magnétique nucléaire à 60 MHz mesuré sur une solution du produit de réaction ci-dessus dans CDCl_3 présente des absorptions indiquant la présence de CH_2 = à δ 5,52 et δ 6,07 avec une intensité intégrée de 8 respectivement des absorptions indiquant la 15 présence de $\text{H}_3\text{C}-$ à δ 1,88 avec une intensité intégrée de 12 et à δ 0,83 avec une intensité intégrée de 9, les absorptions indiquant la présence de $-\text{CH}_2-$ à δ 4,28 avec une intensité intégrée de 8, à δ 2,92-3,13 avec une intensité intégrée de 4, et à δ 1,04-1,44 avec chevauchement par $\text{HC}-$ 20 de $\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}$ avec une intensité intégrée de 5, et une absorption indiquant la présence de $\text{HN}-$ et $-\text{O}-\text{C}-\text{H}-$ à δ 5,00-5,33 avec une intensité intégrée de 4. En outre, le spectre infrarouge présente une absorption indiquant la présence de $\text{C}=\text{C}\text{--}$ à $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$, une absorption indiquant la présence de $\text{O}=\text{C}\text{--}$ à $1\ 700-1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ et une absorption indiquant la présence de $\text{HN}-$ à $3\ 360-3\ 400\ \text{cm}^{-1}$.

25 Ces résultats permettent d'identifier le produit de réaction comme un monomère à la formule suivante :



Préparation de matières d'obturation dentaire et détermination des propriétés

On a mélangé aux diverses proportions indiquées dans le tableau IV ci-après le monomère (A_2) ci-dessus, le monomère (B_1), le diméthacrylate du glycol néopentylique (monomère B_3), de la poudre de quartz à une dimension de particule de 0,5 à 100 microns (dimension de particule moyenne : 10 microns) revêtue de gamma-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, de la N,N-diéthanol-p-toluidine, du peroxyde de benzoyle et, en tant qu'additif modifiant la viscosité, de la silice anhydre ultrafine (dimension de particule moyenne : environ 7 millimicrons, produit du commerce Aerosil 380), préparant ainsi les pâtes U et les pâtes C respectivement.

Dans tous les cas, on a mélangé des parties égales de la pâte U et de la pâte C et on a durci à température ambiante. Après durcissement, on a conservé les produits à 37°C pendant 24 heures puis mesuré la résistance à la compression et la dureté Brinell de chacun

des produits. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV ci-après.

Ces résultats montrent clairement que les compositions selon l'invention donnent des produits de durcissement qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques. Toutefois, avec une proportion excessive du monomère (A_2), la viscosité du liant augmente et la pâte a tendance à devenir plus dure, avec un léger amoindrissement des propriétés mécaniques. Par conséquent, tenu compte des résultats rapportés dans le tableau III, il est recommandé d'utiliser environ 50 % du monomère (A) dans le liant.

TABLEAU IV

	4		5		6		7	
	U	C	U	C	U	C	U	C
15								
15	Proportions	:	:	:	:	:	:	:
	dans le mé-	:	:	:	:	:	:	:
	lange	:	:	:	:	:	:	:
	(% en poids)	:	:	:	:	:	:	:
		:	:	:	:	:	:	:
		:	:	:	:	:	:	:
20	Monomère A_2	:	12,30	:	12,30	:	12,30	:
	Monomère B_1	:	12,30	:	12,30	:	-	:
	Monomère B_3	:	-	:	-	:	12,30	:
	Poudre de	:	:	:	:	:	:	:
	quartz sila-	:	:	:	:	:	:	:
	nisée	:	73,90	:	73,90	:	73,90	:
25	Silice anhy-	:	:	:	:	:	:	:
	dre	:	1,50	:	1,50	:	1,50	:
	Activateur	:	0,25	:	-	:	0,25	:
	Peroxyde de	:	:	:	:	:	:	:
	benzoyle	:	-	:	0,44	:	-	:
		:	0,44	:	-	:	0,44	:
30	C/M (%)	:	1,27	:	1,27	:	1,22	:
		:	:	:	:	:	1,22	:
		:	:	:	:	:	1,29	:
		:	:	:	:	:	1,20	:
		:	:	:	:	:	1,30	:
		:	:	:	:	:	:	:
		:	:	:	:	:	:	:
		:	:	:	:	:	:	:
		:	:	:	:	:	:	:
	Résistance	:						
	à la compres-	:	29 675	:	28 596	:	27 762	:
	sion, N/cm ²	:		:		:		
35	Dureté	:	53	:	50	:	51	:
	Brinell	:		:		:		
		:	:	:	:	:	48	:
		:	:	:	:	:	:	:

EXEMPLE 3

On utilise comme liant le monomère préparé dans l'exemple 2 (monomère A_2), les monomères (B_1), (B_2), et (B_3) mentionnés ci-dessus, et en outre le 1,2-bis-5 (3-méthacryloxy-2-hydroxypropoxy)-éthane (monomère B_4), et on s'en sert pour la préparation de matières composites d'obturation dentaire, aux proportions indiquées dans le tableau V ci-après. Comme matières de charge, on utilise de la poudre de quartz à une dimension de particule de 0,1 à 25 microns (dimension de particule moyenne : 5 microns), une matière céramique vitreuse à une dimension de particule de 0,1 à 25 microns (dimension de particule moyenne : 5 microns, produit du commerce P-1816 de la firme Shott Co.) et de la silice amorphe à une dimension de particule moyenne de 0,04 micron (produit du commerce Aerosil OX-50 de la firme Japan Aerosil K. K.), toutes ces matières revêtues de gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane ; l'agent réticulant consiste en le même système que pour les compositions de l'exemple 2.

20 Dans chacun des cas, et comme indiqué dans le tableau V ci-après, on mélange la pâte U et la pâte C à parties égales et on laisse durcir à température ambiante. Après durcissement, on conserve chacun des produits à 37°C pendant 24 heures puis on soumet aux épreuves de résistance à la compression, de dureté Brinell et d'abrasion à la brosse. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau V ci-après. L'abrasion à la brosse a été mesurée de la manière suivante : on a utilisé comme agent de polissage une pâte dentifrice du commerce diluée 1,5 fois à l'eau, déposée sur une brosse en Nylon et déplacée en mouvement de va et vient à la surface du produit durci 40 000 fois ; on a ensuite mesuré le volume du produit de durcissement éliminé par le frottement. Une charge de 250 g était appliquée sur la brosse.

TABLEAU V

	8		9		10		Fissai comparatif 3	
	U	C	U	C	U	C	U	C
Proportions dans le mélange (% en poids)								
Mononière A ₂	11,39	11,30	9,80	9,40	5,88	5,64	—	—
Mononière B ₁	11,39	11,30	3,92	3,76	5,88	5,64	11,39	11,30
Mononière B ₂	—	—	—	—	3,92	3,76	11,39	11,30
Mononière B ₃	—	—	1,96	1,88	3,92	3,76	—	—
Mononière B ₄	—	—	3,92	3,76	—	—	—	—
Poudre de quartz silanisée	61,21	61,21	63,32	—	63,32	—	61,21	61,21
Céramique vitreuse silanisée	—	—	—	71,34	—	71,34	—	—
Silice amorphe silicatée	15,80	15,80	9,95	9,52	9,95	9,52	15,80	15,80
Activateur	0,23	—	0,40	—	0,40	—	0,23	—
Peroxyde de benzoyle	—	0,41	—	0,34	—	0,34	—	0,41
C/M	1,44	1,44	1,68	1,68	1,68	1,68	1,46	1,46
Résistance à la compression (N/cm ²)	36 218	35 473	35 169	35 169	35 169	35 169	31 696	31 696
Dureté Brinell	56	67	63	63	63	63	51	51
Abrasion à la brosse, 10 ⁻³ cm ³	0,80	0,80	1,05	1,05	1,05	1,05	1,35	1,35

Les résultats rapportés dans le tableau V ci-dessus montrent clairement que les matières selon l'invention sont supérieures par la résistance à la compression, la dureté Brinell et la résistance à l'abrasion à celles de l'exemple comparatif.

EXEMPLE 4

On utilise comme liant, pour préparer les compositions du tableau VI ci-après, le monomère préparé dans l'exemple 2 (monomère A_2), les monomères (B_1) et (B_2) mentionnés ci-dessus, et en outre du méthacrylate de méthyle (monomère B_5). Comme matières de charge, on utilise de la poudre de quartz à une dimension de particule de 0,1 à 20 microns (dimension de particule moyenne : 1,5 microns) et de la silice amorphe à une dimension de particule moyenne de 0,04 micron, toutes deux revêtues de gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane ; l'agent réticulant est le peroxyde de benzoyle.

Le durcissement est réalisé par chauffage à 100°C sous pression normale pendant 1 heure ; chacun des produits de durcissement est soumis à l'épreuve de résistance à la compression et à l'épreuve de dureté Brinell. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VI ci-après.

Ces résultats montrent clairement que les compositions selon l'invention peuvent donner par polymérisation à la chaleur des produits de durcissement à haute résistance à la compression et haute dureté Brinell. Ces résultats confirment que les compositions selon l'invention peuvent être utilisées dans des applications variées, par exemple en tant que matières pour bridges et couronnes, matières pour dents artificielles, etc.

TABLEAU VI

		11	12	Essai comparatif 4
5	Proportions dans le mélange			
	Monomère A ₂	17,19	17,19	-
	Monomère B ₁	17,19	-	17,19
10	Monomère B ₂	-	-	17,19
	Monomère B ₅	-	17,19	-
	Poudre de quartz silanisée..	45,50	45,50	45,50
	Silice amorphe silanisée....	19,50	19,50	19,50
	Peroxyde de benzoyle.....	0,63	0,63	0,63
15	C/M	0,82	0,76	0,83
	Résistance à la compression N/cm ²	38 867	31 853	29 126
20	Dureté Brinell	50	44	41

REVENDICATIONS

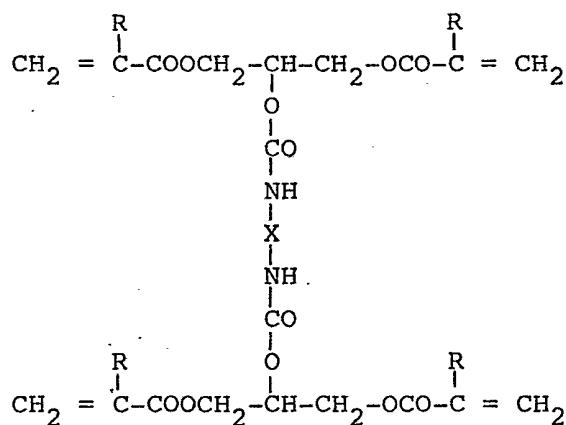
1. Composition de ciment comprenant :

a) une matière de charge,

b) un liant à utiliser en mélange avec la ma-

5 tière de charge ; et

c) un agent réticulant servant à polymériser le liant, caractérisée en ce que le liant comprend, sur son poids total, de 20 à 100 % en poids de (A) un monomère polymérisable par radicaux libres, de formule :

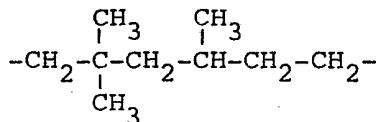


20 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et X représente un radical organique contenant de 1 à 48 atomes de carbone, et 0 à 80 % en poids de (B) un monomère mono-, di- ou trifonctionnel polymérisable par les radicaux libres, et copolymérisable avec le

25 monomère (A) ci-dessus.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que X représente un radical hydrocarboné aliphatique, aromatique ou alicyclique dont le squelette peut être interrompu par l'oxygène.

30 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que X représente un groupe alkylène en C6-C20, notamment le groupe :

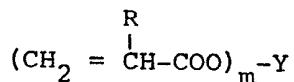


35

ou le groupe $-(CH_2)_6-$.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère (B) est un monomère de formule :

5



dans laquelle Y représente un radical organique contenant de 1 à 50 atomes de carbone, et m est égal à 1, 2 ou 3.

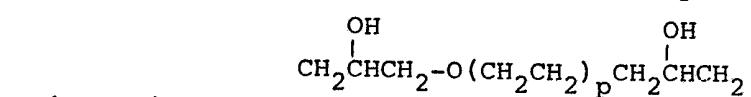
10 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que m est égal à 1 et Y représente un radical hydrocarboné aliphatique en C1-C4, et le monomère (B) représente de préférence le méthacrylate de méthyle.

15 6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que m est égal à 2 et Y représente un groupe alkylène en C2-C8, et le monomère (B) représente de préférence le diméthacrylate du glycol néopentylique.

20 7. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que m est égal à 2 et Y représente $CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n$, n étant un nombre allant de 0 à 13 et le monomère (B) représente de préférence le diméthacrylate du triéthylène glycol.

25 8. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que m est égal à 2 et Y représente le radical d'un dérivé du Bisphénol A contenant de 15 à 25 atomes de carbone, et le monomère (B) représente de préférence le 2,2'-bis-[p-(gamma-méthacryloxy-béta-hydroxypropoxy)-phényl] propane.

30 9. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que m est égal à 2 et Y représente :



p étant égal à 1 ou 2, et le monomère (B) représente de préférence le 1,2-bis-[3- acryloxy- (ou méthacryloxy)-2-hydroxypropyl]-éthane.

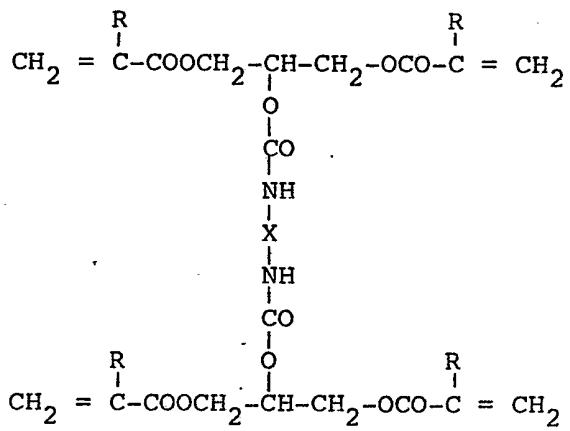
35

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liant comprend de 20 à 95 % en poids du

monomère (A) et de 80 à 5 % en poids du monomère (B).

11. Matériau d'obturation dentaire comprenant une composition de ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend de 5 60 à 85 % en poids d'une matière de charge minérale (a) traitée par un silane, de 40 à 15 % en poids du liant (b), dans les deux cas par rapport au poids combiné de la matière de charge minérale et du liant, avec l'agent réticulant (c).

10 12. Application d'un liant comprenant, sur son poids total, de 20 à 100 % en poids de (A) un monomère polymérisable par des radicaux libres, de formule :



15

20

30

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et X représente un radical organique contenant de 1 à 48 atomes de carbone, et 0 à 80 % en poids de (B) un monomère mono-, di- ou trifonctionnel polymérisable par des radicaux libres et copolymérisable avec le monomère (A) ci-dessus, dans la préparation d'une matière d'obturation dentaire comprenant (a) une matière de charge, (b) un liant à utiliser en mélange avec la matière de charge et (c) un agent réticulant permettant de polymériser le liant.