

(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
24 janvier 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/009718 A2

(51) Classification internationale des brevets :
A61K 6/087 (2006.01) A61K 6/093 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/057466

(22) Date de dépôt international : 19 juillet 2007 (19.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0606644 21 juillet 2006 (21.07.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR/FR]; 21, avenue Georges Pompidou, F-69486 Lyon Cedex 03 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FRANCES, Jean-Marc** [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). **SCHNEIDER, Sophie** [FR/FR]; 35 chemin du Plat, F-69360 Ternay (FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; Bluestar silicones France, Direction des Brevets Batiment 77, 55, avenue des frères Perret, F-69191 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii))

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

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 CROSSLINKABLE/POLYMERIZABLE BY CATIONIC PROCESS

(54) Titre : COMPOSITION DENTAIRE RETICULABLE/POLYMERISABLE PAR VOIE CATIONIQUE

(57) Abstract: The field of the invention is that of dental compositions that can be used for the preparation of dental prostheses and for dental restoration, in which a dental filler pretreated by means of a new process makes it possible to improve storage stability.

(57) Abrégé : Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire dans lesquelles une charge dentaire pré-traitée par un nouveau procédé permet d'améliorer la stabilité au stockage.



WO 2008/009718 A2

Composition dentaire réticulable/polymérisable par voie cationique

5 Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. Plus précisément, les compositions dentaires mises au point dans le cadre de la présente invention sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

10 Ces compositions dentaires sont classiquement des résines époxy, ou silicones photopolymérisables ou des résines acrylates polymérisables par voie radicalaire. Ces compositions incluent en outre des charges particulières de renfort (e.g. en silice hydrophobisée), des photoamorceurs et éventuellement des photosensibilisateurs voire d'autres additifs fonctionnels tels que des pigments ou des stabilisants.

15 Une fois mélangées, ces compositions sont mises en forme puis photoréticulées en une masse de structure analogue à celle des dents.

Le fait que la charge soit constituée de particules très fines ($\approx 0,01$ à $5 \mu\text{m}$) et de grande surface spécifique, est un facteur limitant de son taux d'incorporation dans la résine. Cette dernière a en effet une capacité d'absorption limitée. Il en résulte que les taux de charges de telles compositions atteignent rarement plus de 45 % en volume. Cela pénalise donc la fonction de renfort mécanique assignée à la charge particulaire

25 De plus, les compositions dentaires sont formulées avec des charges de renforcement telles que des verres minéraux ou des silices de combustion de très faible granulométrie dont les silanols de surface et/ou l'eau résiduelle réagissent avec les fonctions cationiques ne permettant pas le stockage des compositions. C'est également le cas lorsque ces verres ou ces silices de combustion sont prétraités par des silanes comme le glycidyloxypropyltriméthoxysilane ou glycidyloxypropyltriéthoxysilane ou encore le méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Les charges de renforcement interagissent avec les fonctions réactives des espèces (photo)polymérisables/réticulables et sont ainsi à l'origine de problèmes d'instabilité de la composition dentaire lors de son stockage qui peut atteindre des durées de plusieurs mois. Ce phénomène d'instabilité au stockage est accentué pour les compositions fortement chargées (e.g. taux de charge global ≥ 50 %).

35

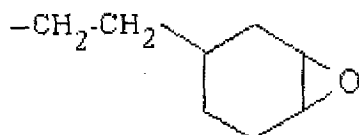
Le brevet US-B-6,306,926 concerne des compositions dentaires à base de résines époxy (e.g. UVR[®] 6105, EPON[®] 828, GY281[®]), oxétane, ou vinyléther, entre autres,

polymérisables/réticulables, par voie cationique et sous irradiation, et éventuellement des résines (méth)acrylate polymérisables par voie radicalaire. Outre les inducteurs de polymérisation que sont les photoamorceurs cationiques et éventuellement les initiateurs radicalaires selon le cas, ces compositions comprennent une charge minérale microparticulaire, radioopaque, qui est
 5 sélectionnée parmi les composés métalliques suivants : oxydes, halogénures, borates phosphates, silicates, carbonates, germanates, tétrafluoroborates, hexafluoro-phosphates, ayant un point isoélectrique inférieur à 7. Cette composition est telle que sa dureté Barcol est d'au moins 10, après 30 min de polymérisation cationique à 25°C.

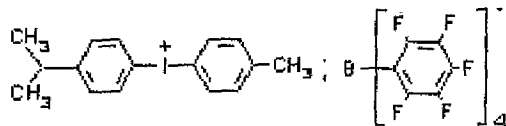
Ces résines ont l'inconvénient de ne pas être parfaitement transparentes au rayonnement
 10 actinique d'activation de la polymérisation par rayonnement UV-visible, ce qui est dommageable à la cinétique réactionnelle et donc limite les possibilités d'obtenir des matériaux photoréticulés très épais.

La demande de brevet FR-A-2 784 025 vise à remédier ce problème en proposant des
 15 compositions dentaires à base de résines silicones polymérisables/réticulables, par voie cationique et sous irradiation suivie ou non d'une post-réticulation thermique. Ces résines silicones sont à fonctionnalités oxirane (époxyde, oxétane...) ou vinyléther. De telles compositions comprennent :

20 - un ou plusieurs polydiméthylsiloxanes réticulables et/ou polymérisables par voie cationique et porteurs à au moins l'une de leurs extrémités des fonctions réactives de formule :



- une quantité efficace d'au moins un amorceur de type borate d'onium:



- au moins un photosensibilisateur, et

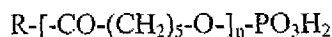
- au moins une charge dentaire ou de renforcement inerte à base de verres dentaire ou de polyméthacrylate de méthyle ou de silice de combustion éventuellement traitée
 30 hexaméthylidisilazane ou polydiméthylsiloxane de surface spécifique 200 m²/g.

Ces compositions dentaires sont destinées à la fabrication de prothèses ou d'appareils dentaires et à la restauration dentaire.

Ces silicones présentent l'avantage par rapport à des résines organiques réticulant par voie cationique d'être très transparents à la lumière UV-visible et donc de permettre l'obtention de matériaux très épais (plusieurs millimètres d'épaisseur) photoréticulés en très peu de temps (inférieur à une minute) avec une lampe UV émettant dans le domaine du visible >400 nm.

5 Cependant ces silicones sont formulés avec des charges de renforcement à caractère acide de Lewis ou de Bronsted, telles que des verres broyés ou des silices de combustion de très faible granulométrie, dont les silanols de surface et/ou l'eau résiduelle, réagissent avec les fonctions cationiques. De telles formulations silicones sont donc instables au stockage. De plus, lorsque ces
10 silicones sont formulés avec des photosensibilisateurs de type thioxanthone, on observe une grande variation chromatique lors de l'exposition en vue d'une photoréticulation. Ceci se traduit par une coloration rosâtre du produit fini (après exposition) qui n'est pas souhaitable sur le plan esthétique.

15 On connaît par ailleurs, au travers de la demande de brevet EP-A-1 050 291 des compositions dentaires fortement chargées, présentées comme étant dotées de bonnes propriétés mécaniques et comprenant de 10 à 70 % en volume de charge (e.g. silice de combustion) de granulométrie (Φ_m) comprise entre 0,05 et 0,5 μm (moins de 50 % en volume de particules de diamètre $\Phi > 0,50 \mu m$), un monomère acrylique photopolymérisable par voie radicalaire et un
20 dispersant de type ester d'acide phosphorique de formule :



Cependant, les problèmes de stabilité au stockage des compositions dentaires ne sont pas traités dans cette référence.

25 Enfin, la demande internationale WO-A-2005121200 décrit des compositions dentaires cationiques et fortement chargées comprenant : au moins un composé (A) réactif par voie cationique ; au moins une charge dentaire (B); éventuellement au moins un dispersant (C) comprenant au moins un polymère ou copolymère organique; au moins un photoamorceur
30 cationique et éventuellement au moins un photosensibilisateur (E), ladite composition étant caractérisée en ce qu' au moins une charge dentaire (B) est traitée: par au moins un agent de couplage organosilicé (F) et par au moins un composé (G), ledit agent de couplage organosilicé (F) comprenant au moins une fonction réactive (frA) directement liée à un atome de silicium formant après activation une liaison chimique avec la charge dentaire et au moins une fonction
35 réactive (frB) non directement liée à un atome de silicium dormant après activation une liaison chimique avec une fonction réactive (frC) du composé (G).

Bien que ces compositions constituent une amélioration par rapport à l'art antérieur, il est toutefois souhaitable d'améliorer ces compositions en terme de stabilité au stockage.

Il apparaît donc que l'art antérieur n'apporte pas de solution satisfaisante au problème de stabilité au stockage des compositions dentaires à base de motifs polymérisables par voie cationique sous UV (par exemple des oxiranes).

5

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est donc de remédier à cela en fournissant de nouvelles compositions dentaires à base de motifs polymérisables par voie cationique sous UV (par exemple des oxiranes), ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur sur le plan de la stabilité au stockage.

10

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions dentaires cationiques, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, qui soient non seulement stables au stockage et fortement chargées (e.g. $\geq 50\%$) mais qui aient également l'avantage d'être très transparentes à la lumière UV-visible et donc de permettre l'obtention de matériaux très épais (plusieurs millimètres d'épaisseur) photoréticulés en très peu de temps (inférieur à une minute) avec une lampe UV émettant dans le domaine du visible > 400 nm.

20

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions dentaires cationiques, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, qui soient stables, fortement chargées (e.g. $\geq 50\%$), faciles à préparer et économiques.

25

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un nouveau procédé pour traiter une charge de renforcement dentaire, de manière à ce qu'elle puisse répondre aux contraintes exposées ci-dessus lorsqu'elle est utilisée notamment comme charge de renfort dans une composition dentaire.

30

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord une composition dentaire comprenant :

- (1) au moins un composé (A) réactif par voie cationique;
- 35 (2) au moins une charge dentaire (B);
- (3) éventuellement au moins une charge dentaire (B');
- (4) éventuellement au moins un dispersant (C) comprenant au moins un polymère ou copolymère organique,

(5) au moins un photoamorceur cationique (**D**); et

(6) éventuellement au moins un photosensibilisateur (**E**),

ladite composition étant caractérisée en ce que la charge dentaire (**B**) est préalablement traitée en milieu solvant par mise en contact avec les ingrédients (a), (b) et (c) suivants:

5 (a) au moins un composé (**G**) qui est:

- un monomère, oligomère ou polymère organique, ou

- un monomère, oligomère ou polymère organosiloxane,

ledit composé (**G**) comprenant au moins une fonction réactive (**frC**) oxirane, oxétane, alcényle éther et/ou carbonate,

10 (b) au moins un agent de couplage organosilicié (**F**) comprenant au moins une fonction réactive (**frA**) directement liée à un atome de silicium susceptible de réagir avec la charge dentaire (**B**) et au moins une fonction réactive (**frB**) non directement liée à un atome de silicium susceptible de réagir avec une fonction réactive (**frC**) du composé (**G**), et

(c) au moins un dispersant (**H**) permettant de maintenir la charge dentaire (**B**) sous
15 une forme non agglomérée pendant et/ou après le traitement en milieu solvant.

Il est du mérite des inventeurs d'avoir montré, de manière surprenante et inattendue, que lors d'un pré-traitement en milieu solvant d'une charge dentaire par des espèces chimiques
20 spécifiques selon l'invention, la présence d'un dispersant permet d'éviter la formation d'agglomérat et d'augmenter la stabilité au stockage des compositions dentaires formulées avec ce type de charge. Cette stabilité se traduit par une durée limite d'utilisation de plusieurs mois ou années.

Cette solution technique est d'autant plus intéressante qu'elle est économiquement viable
25 et facile à mettre en œuvre.

Dans un mode de réalisation préférentiel, le dispersant (**H**) est un polymère ou copolymère organique ou un monodiester d'acide carboxylique.

30

Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le dispersant (**H**) est choisi parmi le groupe constitué par:

- les polymères acryliques éventuellement salifiés par un alkylammonium, les polyesters, les
35 polyéthers, les polyuréthanes, les polyuréthanes modifiés, les polyol-polyacrylates,

- leurs copolymères,

- les monodiesters d'acides carboxyliques,

- les copolymères polyuréthane/acrylate éventuellement salifiés par un alkylammonium, et

- leurs mélanges.

Des exemples utiles de dispersant **(H)** sont les suivants: les copolymères polyuréthane/acrylate éventuellement salifiés par un alkylammonium, les copolymères acryliques éventuellement salifiés par un alkylammonium, les monodiesters d'acides carboxyliques, les polyesters, les polyéthers, les polyuréthanes, les polyuréthanes modifiés, les polyol-polyacrylates, leurs copolymères ou leurs mélanges. Les dispersants commercialisés sous la marque DISPERBYK[®] (de la société Byk) ou SOLSPERSE[®] (de la société Avecia) conviennent particulièrement à l'invention. On peut citer en particulier et à titre d'exemples, les produits commerciaux: Disperbyk[®] 164, Disperbyk[®] 161, Disperbyk[®] 166, Disperbyk[®] 2070, Disperbyk[®] 9075, Disperbyk[®] 9076.

On peut citer aussi les dispersants cités dans les brevets suivants:

- le brevet US-B-5,882,393 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes/imidazoles-acrylates ou époxydes;
- le brevet US-B-5,425,900 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes;
- le brevet US-B-4,795,796 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes/polyoxyalkylène-glycolmonoalkyléther;
- la demande de brevet WO-A-99/56864 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes/poly(oxyalkylène-carbonyle): dérivés de ϵ -caprolactone et de δ -valérolactone; et
- le brevet EP-B-0 403 197 décrivant des dispersants de type polyol-polyacrylate greffé comprenant un copolymère statistique polyuréthane/polyvinyle/polyacrylate et un polyoxyalkylène polyéther.

25

Dans un autre mode de réalisation préférentiel:

- la fonction réactive (**frA**) directement liée à un atome de silicium de l'agent de couplage organosilicié (**F**) est une fonction alcoxy, énoxy ou hydroxy,
- la fonction réactive (**frB**) non directement liée à un atome de silicium de l'agent de couplage organosilicié (**F**) est une fonction oxirane, oxétane, hydroxy, acide, anhydride d'acide carboxylique ou diol; et
- la fonction réactive (**frC**) du composé (**G**) est une fonction oxirane, oxétane, alcényle éther ou carbonate.

35

Selon une variante préférée de l'invention, la composition dentaire selon l'invention comprend au moins une charge dentaire (**B**) traitée par un procédé (**I**) comprenant les étapes suivantes:

- a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire **(B)** et au moins un agent de couplage organosilicié **(F)** tel que défini ci-dessus,
- b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-1)**,
- c) la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** subie un traitement thermique de manière à terminer la
- 5 réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** et l'agent de couplage **(F)** et ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-2)**,
- d) la charge dentaire intermédiaire **(B-2)** est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé **(G)** tel que défini ci-dessus et en présence d'au moins un dispersant **(H)** tel que défini ci-dessus,
- 10 e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-3)**, et
- f) la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** et le composé **(G)** et ainsi d'obtenir une charge dentaire **(B)** traitée.

15

Selon une autre variante préférée de l'invention, la composition dentaire selon l'invention comprend au moins une charge dentaire **(B)** traitée par un procédé **(II)** comprenant les étapes suivantes :

- a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire **(B)** et au moins un agent de couplage
- 20 organosilicié **(F)** tel que défini ci-dessus,
- b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-1)**,
- c) la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** et l'agent de couplage **(F)** et ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-2)**,
- 25 d) la charge dentaire intermédiaire **(B-2)** est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé **(G)** tel que défini ci-dessus,
- e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-3)**, et
- f) la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** et le composé **(G)** et ainsi d'obtenir une
- 30 charge intermédiaire **(B-5)**, (idem ligne 6 – page 8)
- g) la charge dentaire intermédiaire **(B-5)** est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé **(G)** tel que défini ci-dessus et en présence d'au moins un dispersant **(H)** tel que défini ci-dessus,
- h) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-6)**, et
- 35 i) la charge dentaire intermédiaire **(B-6)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire **(B-6)** et le composé **(G)** et ainsi d'obtenir une charge dentaire **(B)** traitée.

Selon un mode de réalisation préféré, le taux global des charges dentaires (**B**) représente jusqu'à 85 % en poids par rapport au poids total de la composition dentaire et de préférence entre 60 et 80 % en poids.

5

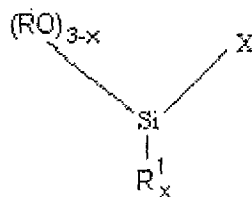
De manière avantageuse, le traitement de la charge dentaire (**B**) est mis en œuvre avec jusqu'à 20 % en poids, de préférence entre 1 et 15 % en poids et encore plus préférentiellement entre 2 et 10% en poids du composé (**G**) par rapport au poids total de verre à traiter.

De manière avantageuse, le traitement de la charge dentaire (**B**) est mis en œuvre avec jusqu'à 20 % en poids, de préférence entre 0,01 et 10 % en poids et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 1% en poids du composé (**H**) par rapport au poids total de verre à traiter.

De manière avantageuse, le traitement de la charge dentaire (**B**) est mis en œuvre avec jusqu'à 20 % en poids, de préférence entre 1 et 15 % en poids et encore plus préférentiellement entre 2 et 10% en poids du composé (**F**) par rapport au poids total de verre à traiter.

15

L'agent de couplage organosilicié (**F**) a de préférence la formule chimique suivante :



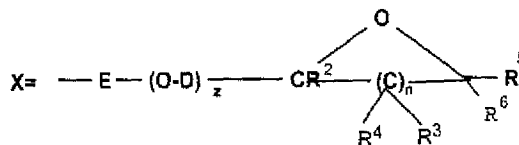
(F)

20

formule dans laquelle :

- R est un hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié en C1 - C4,
- R¹ est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle,
- x est égal à 0, 1 ou 2, et

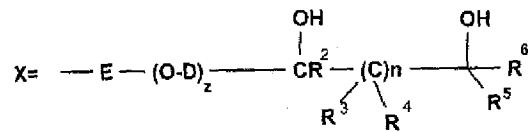
X étant défini par la formule suivante :



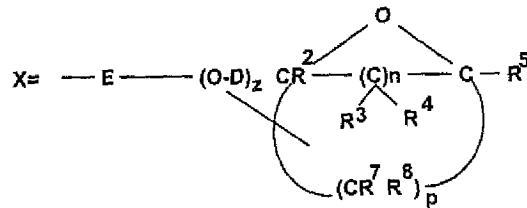
(M-1)

25

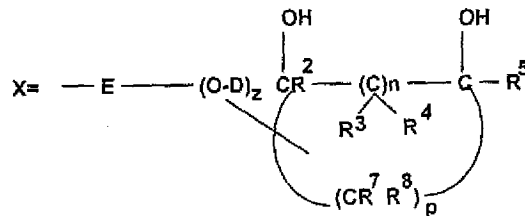
9



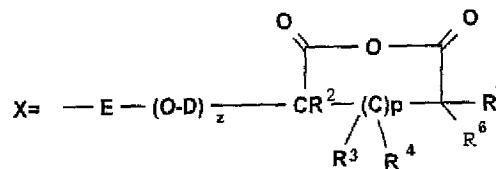
(M-2)



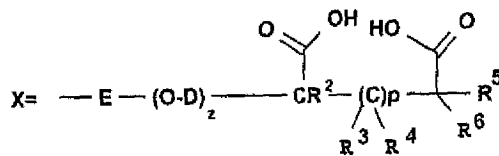
(M-3)



(M-4)



(M-5)



(M-6)

10 avec :

- E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,

- z est égal à 0 ou 1 ;

- n est égal à 0 ou 1 ;

15 - p est égal à 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 ;

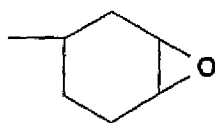
- R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ sont des radicaux, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂.

Comme agent de couplage organosilicié (F) préféré on peut citer les composés suivants :
 le glycidyoxypropyltriméthoxysilane, le produit d'hydrolyse du
 glycidyoxypropyltriméthoxysilane ; le glycidyoxypropyltriéthoxysilane, le produit d'hydrolyse
 en milieu acide du glycidyoxypropyltriéthoxysilane ; le
 5 glycidyoxypropyldiméthoxymethylsilane ou son produit d'hydrolyse , le silane bêta-(3,4-
 époxycyclohexyl)éthyltriéthoxysilane ou son produit d'hydrolyse, le silane bêta-(3,4-
 époxycyclohexyl)éthyltriméthoxysilane ou le produit d'hydrolyse.

10 Le composé (G) est préférentiellement un composé qui est un monomère, un oligomère,
 un polymère organique ou un organosiloxane comprenant au moins une fonction oxirane,
 oxétane, alcényle éther et/ou carbonate et encore plus préférentiellement comprenant au moins
 une fonction oxirane.

15

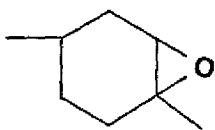
D'une manière encore plus préférentielle, le composé (G) comprend au moins une
 fonction choisie parmi le groupe constitué par les structures suivantes (M-7) à (M-12) :



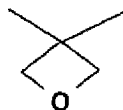
(M-7)



(M-8)



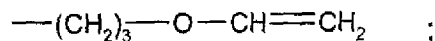
(M-9)



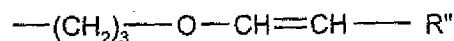
(M-10)

20

(M-11)



(M-12)

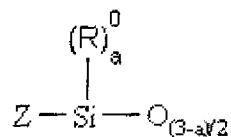


avec R'' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

25

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le composé (G) est un oligomère silicone (G-1) ou un polymère silicone (G-2). L'oligomère silicone (G-1) et le polymère silicone (G-2) comprennent :

a) au moins un motif de formule:

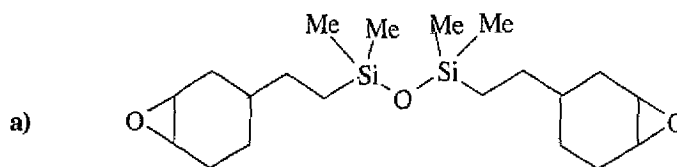


(M-13)

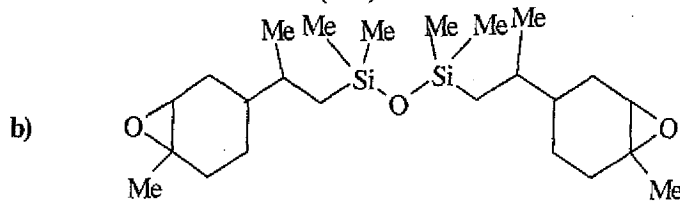
formule dans laquelle :

- 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 oxirane, alcénylether, oxétane et/ou carbonate, et
- b) au moins deux atomes de silicium.

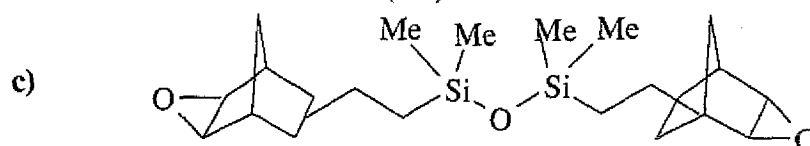
- 15 D'une manière avantageuse, l'oligomère silicone (G-1) et le polymère silicone (G-2) sont choisis parmi le groupe constitué par les composés de formules :



(S-1)



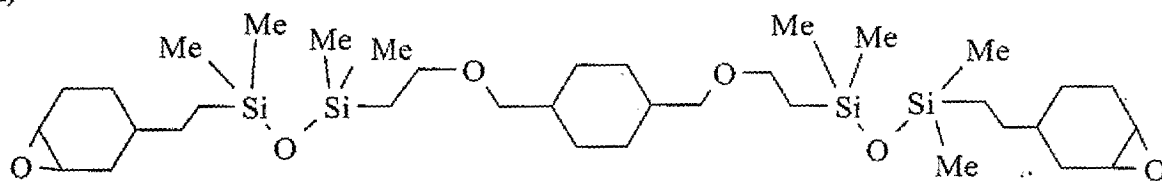
(S-2)



(S-3)

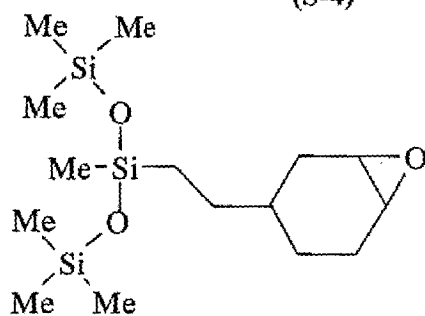
12

d)



(S-4)

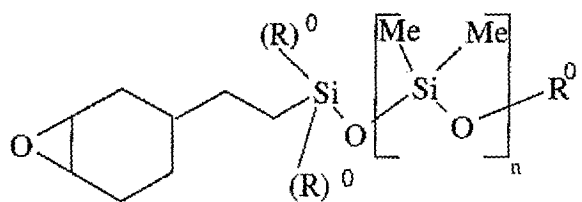
e)



(S-5)

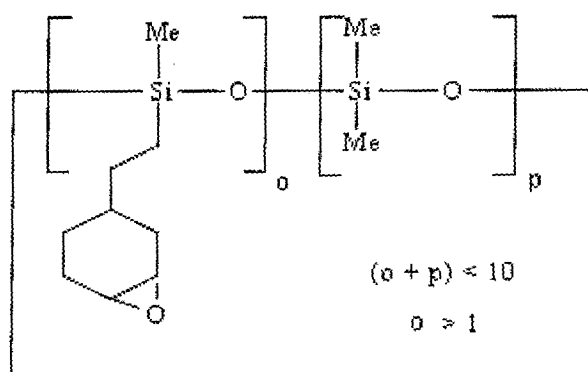
5

f)

 $(n < 1000)$

(S-6)

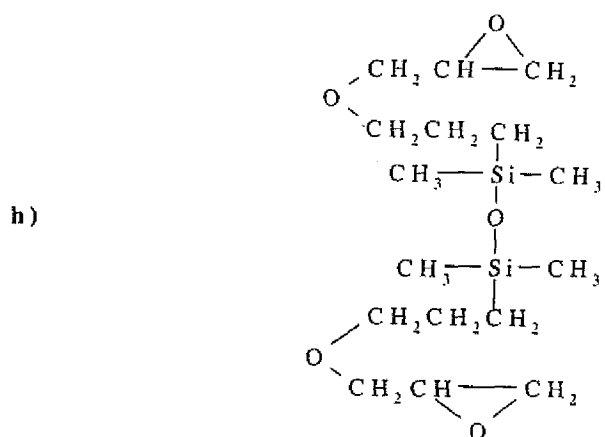
g)



(S-7)

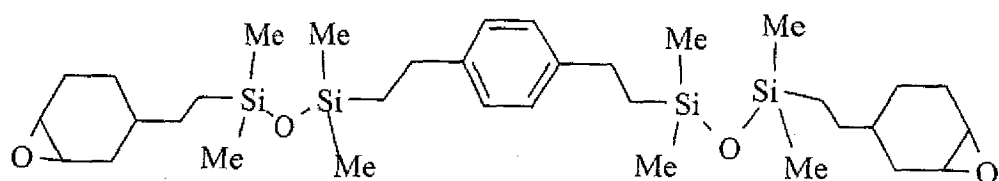
10

13



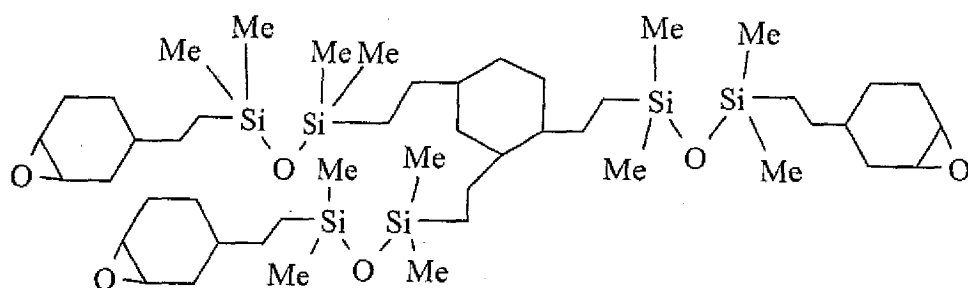
(S-8)

i)



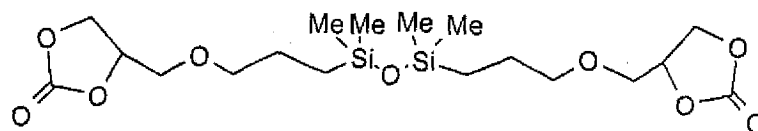
(S-9)

j)



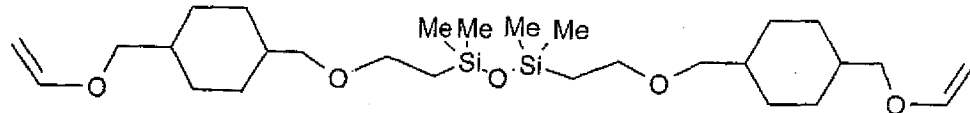
(S-10)

k)



(S-11)

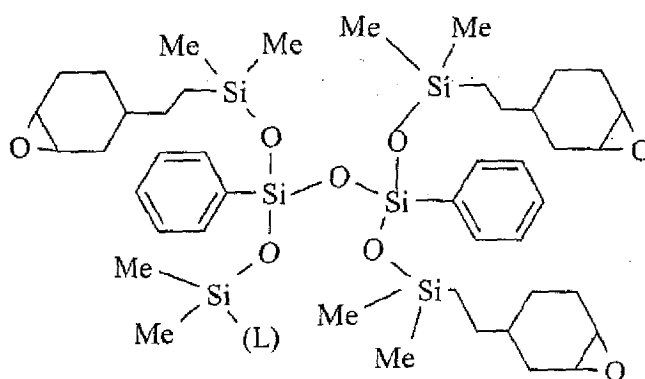
l)



(S-12)

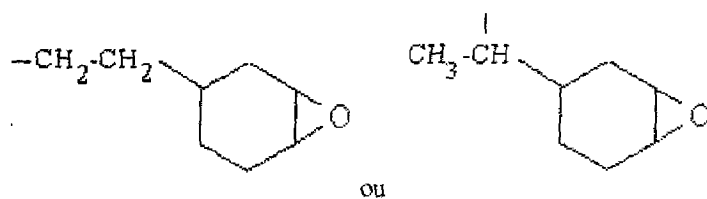
14

m)

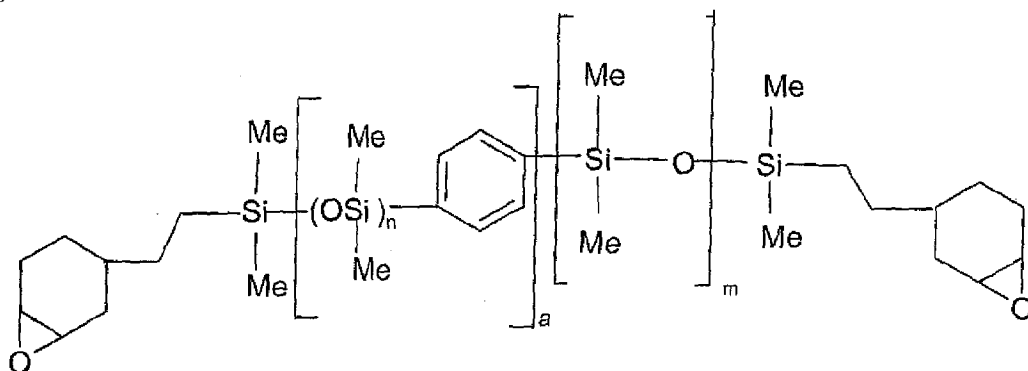


(S-13)

avec L = H ; OH ; Me ; phényle ; alkyle en C₁-C₁₂ ; cycloalkyle en C₁-C₆ ; les groupements :



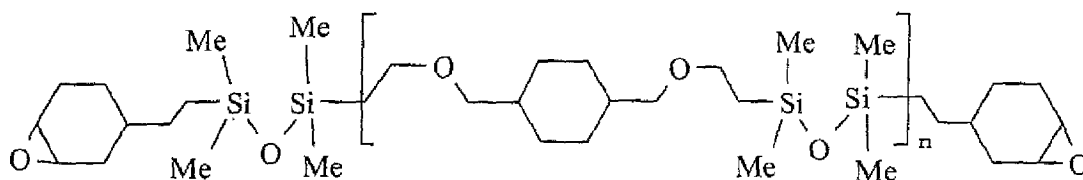
5 n)



(S-14)

avec $n < 100$; $a < 100$ et $m < 100$

o)

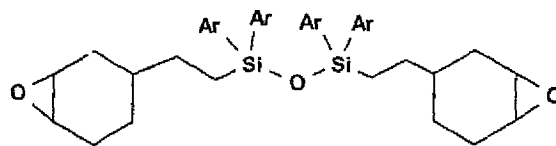


10 avec $n < 100$

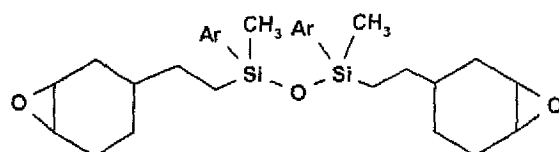
(S-15)

formules dans lesquelles les groupements R, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle et de préférence un alkyle inférieure en C₁-C₆.

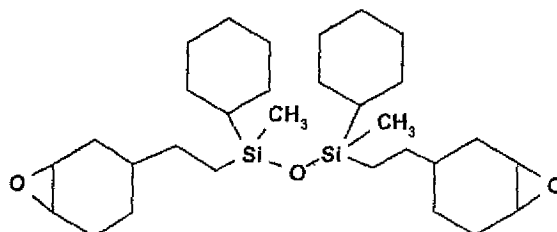
5



(S-16)

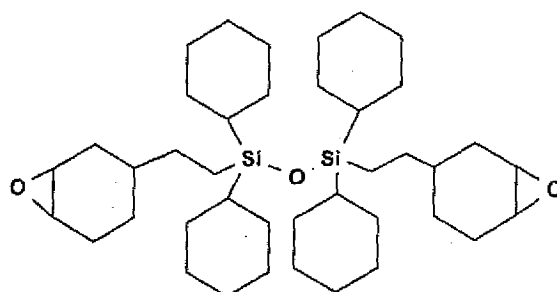


(S-17)



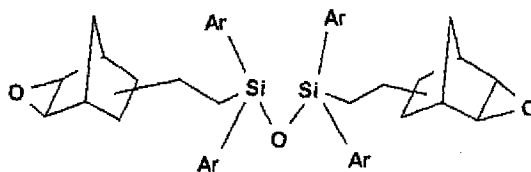
(S-18)

10

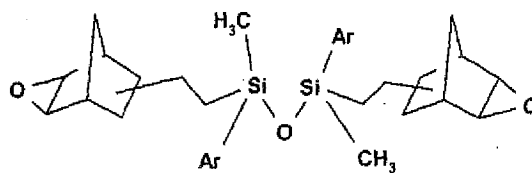


(S-19)

15

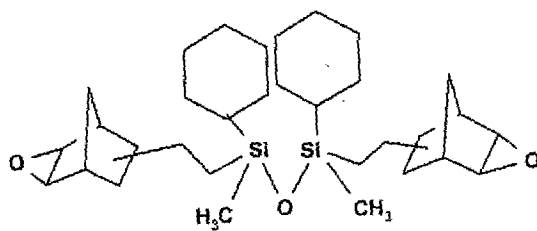


(S-20)

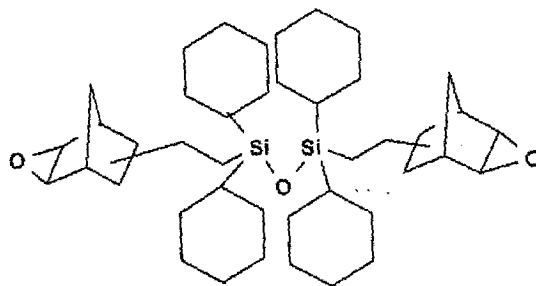


(S-21)

16

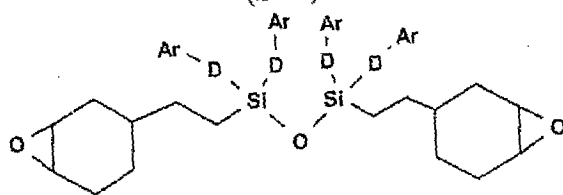


(S-22)

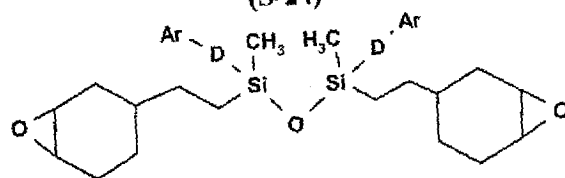


(S-23)

5

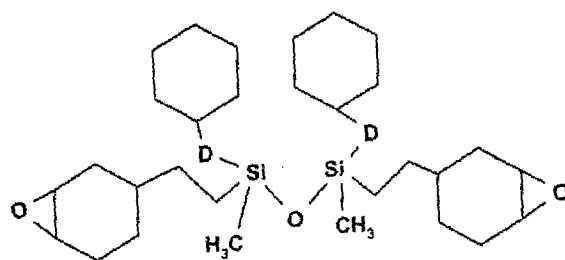


(S-24)



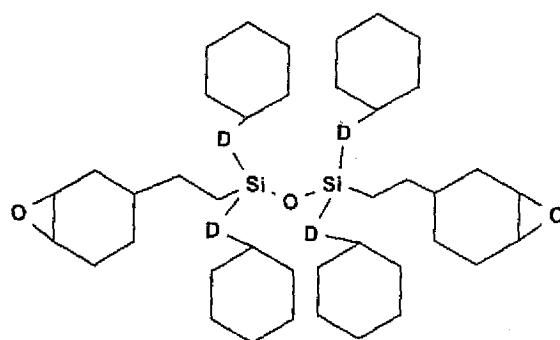
(S-25)

10

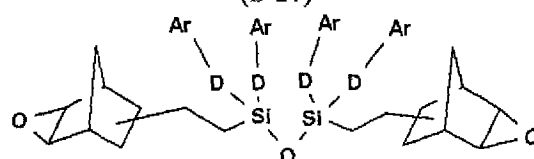


(S-26)

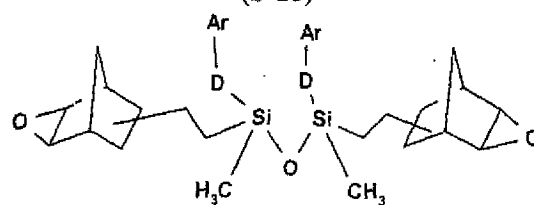
17



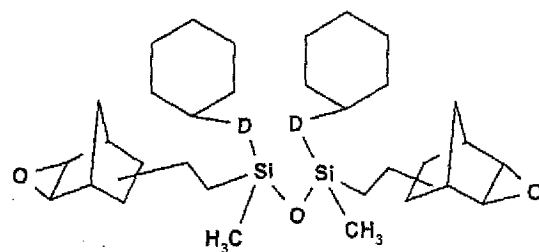
(S-27)



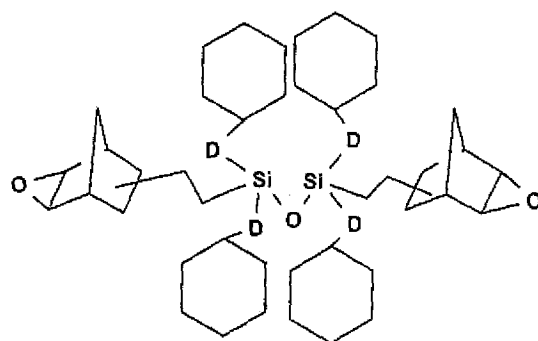
(S-28)



(S-29)



(S-30)

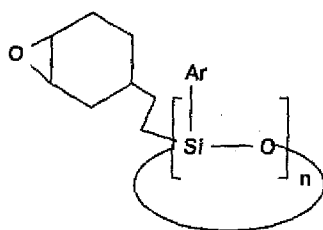


(S-31)

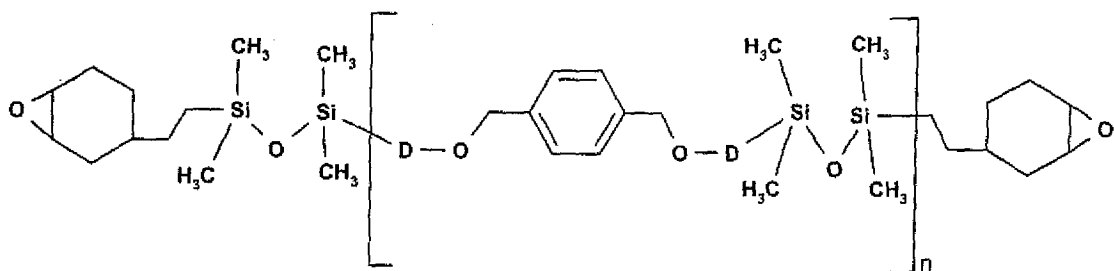
5

10

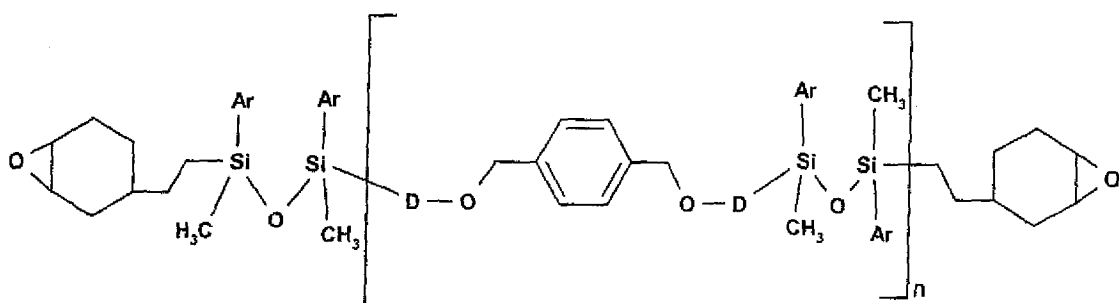
18



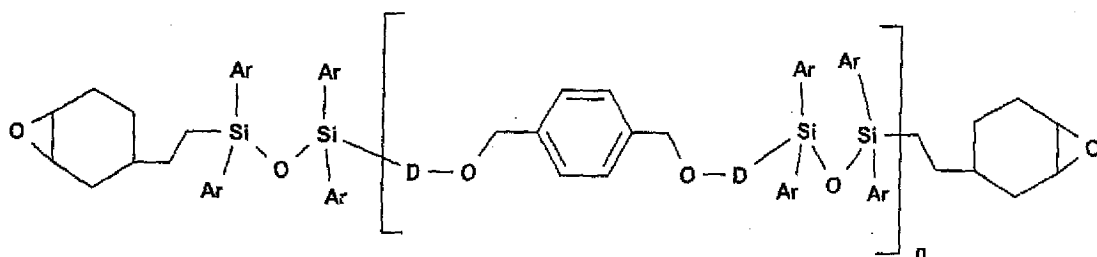
(S-32)



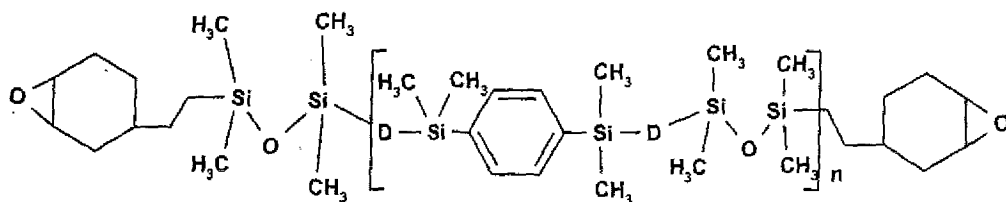
(S-33)



(S-34)



(S-35)

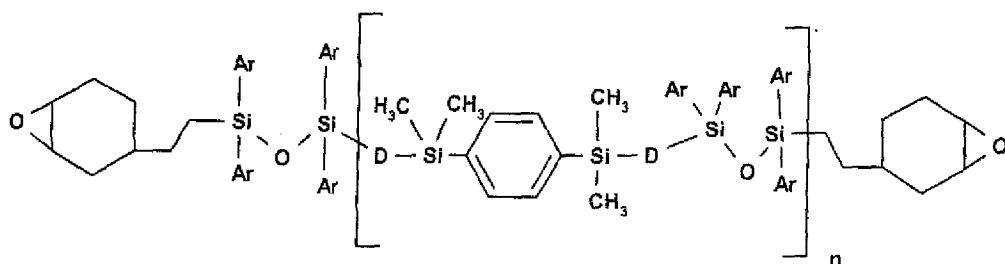
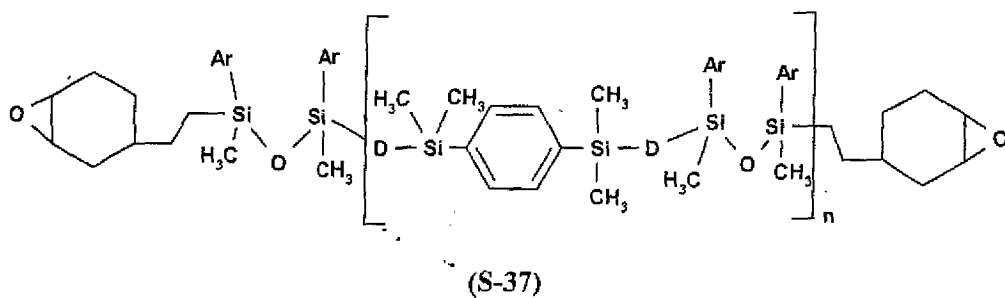


(S-36)

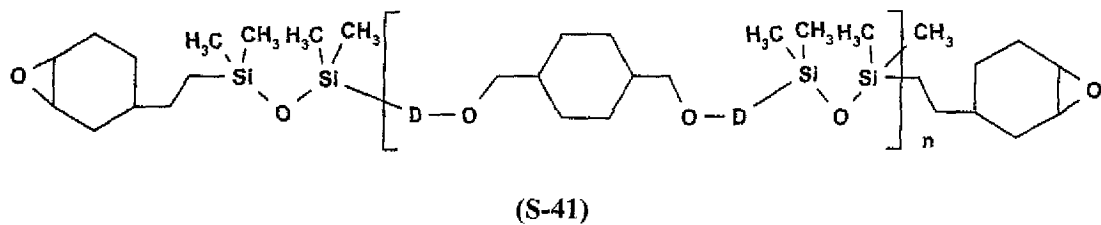
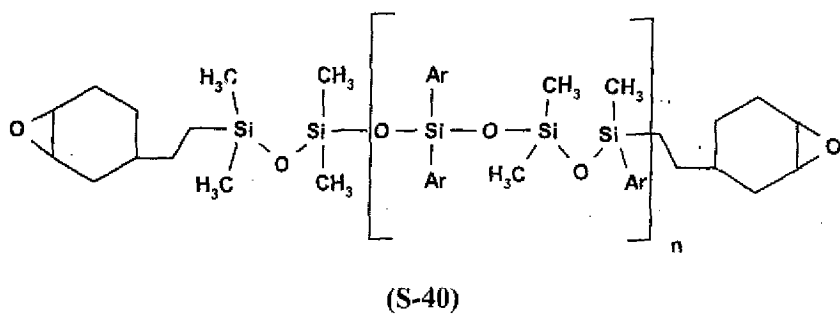
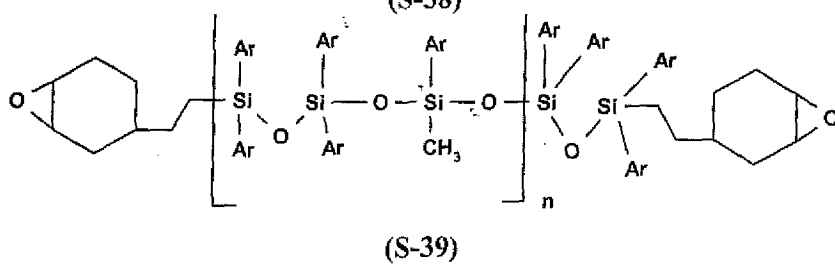
5

10

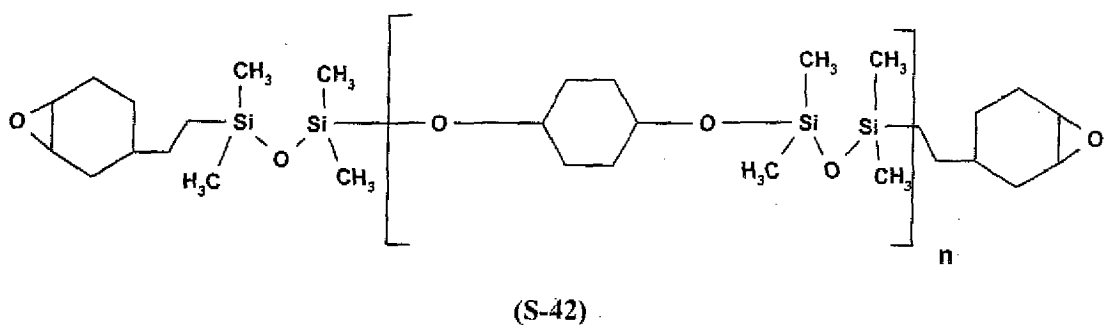
19



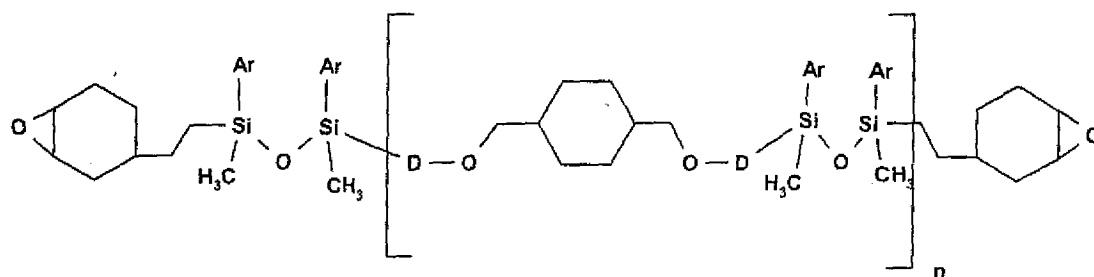
5



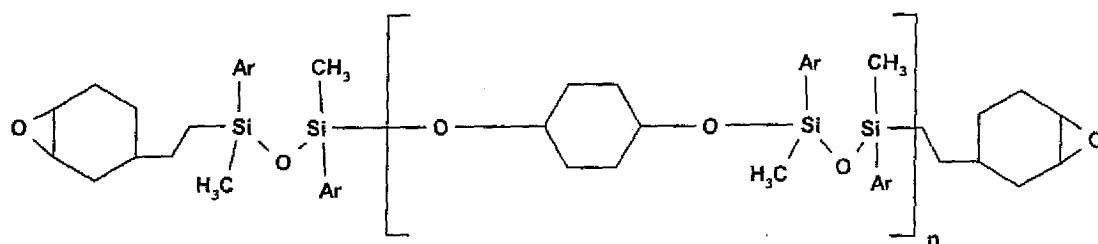
10



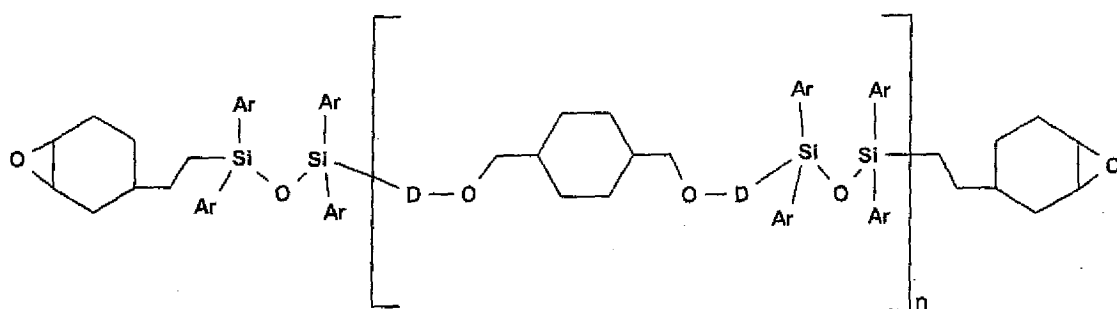
20



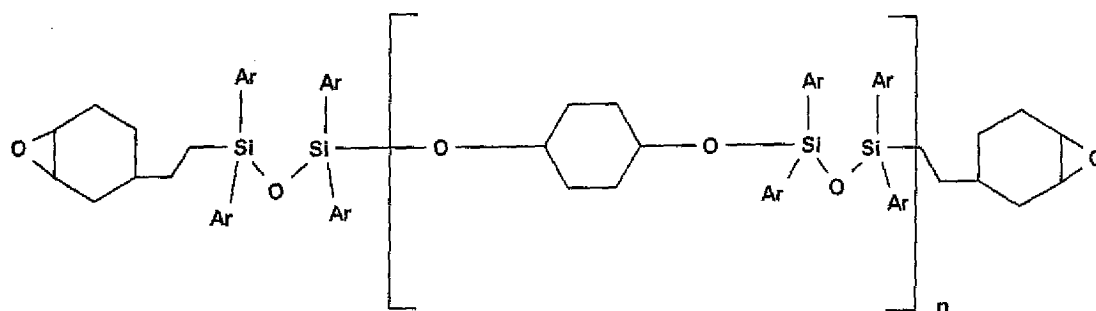
(S-43)



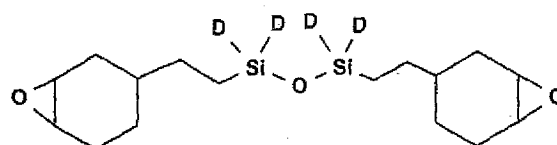
(S-44)



(S-45)



(S-46)

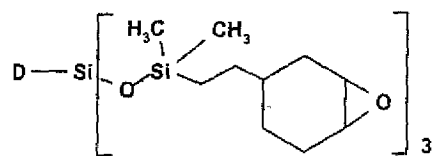


(S-47)

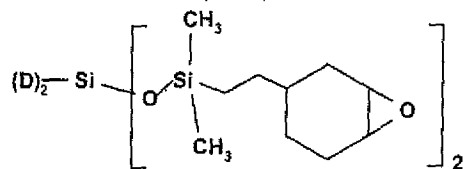
5

10

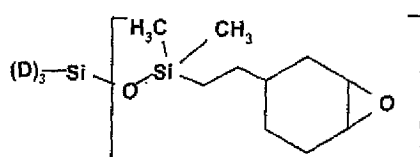
21



(S-48)

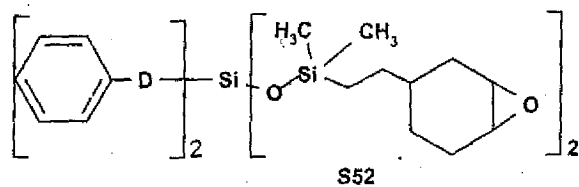
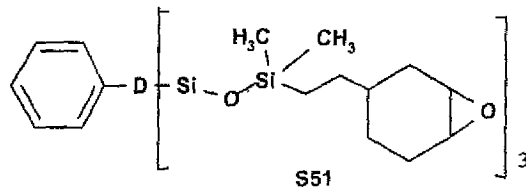


(S-49)

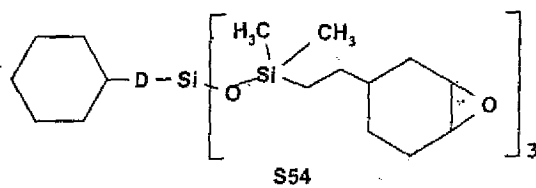
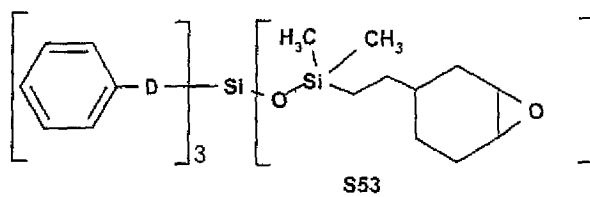


5

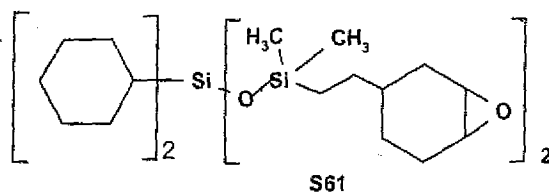
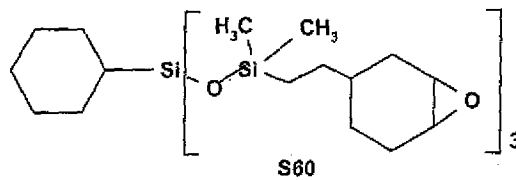
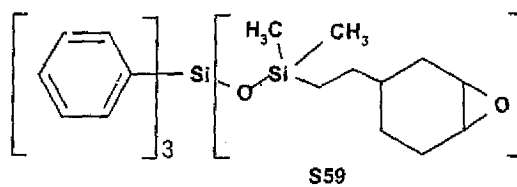
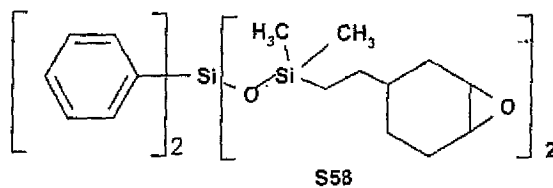
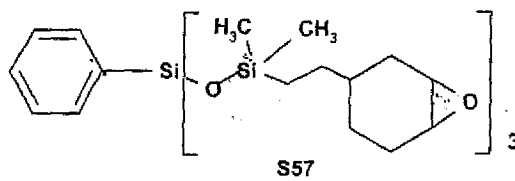
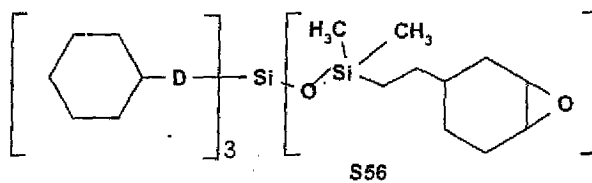
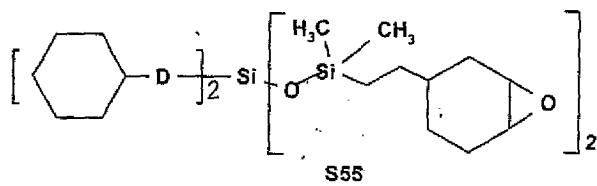
(S-50)



10



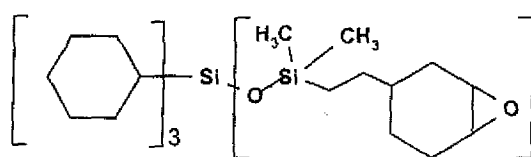
22



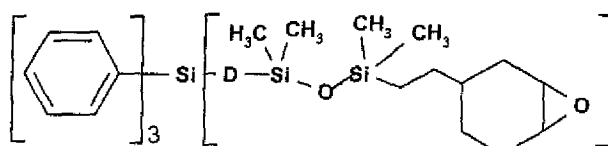
5

10

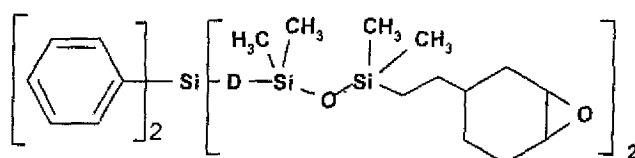
23



S62

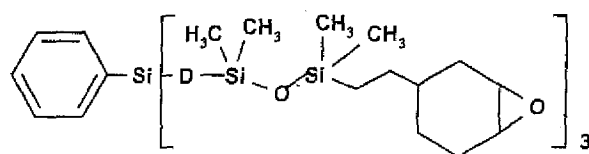


563

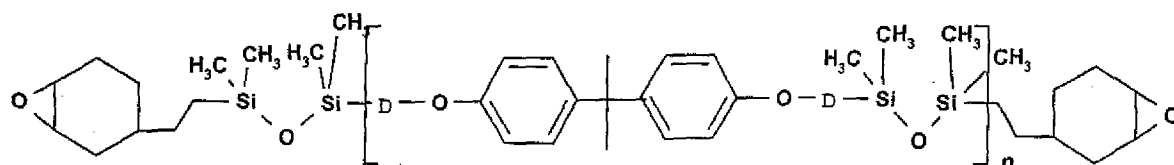


S64

5

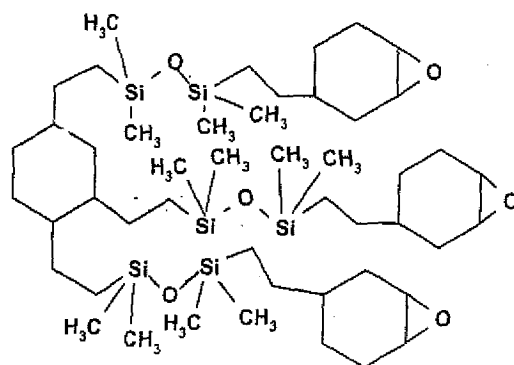


\$65



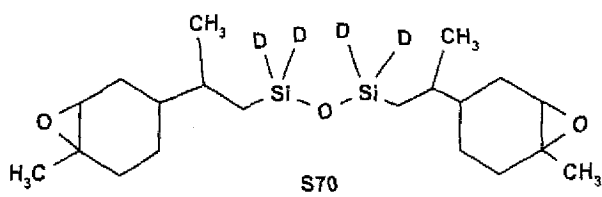
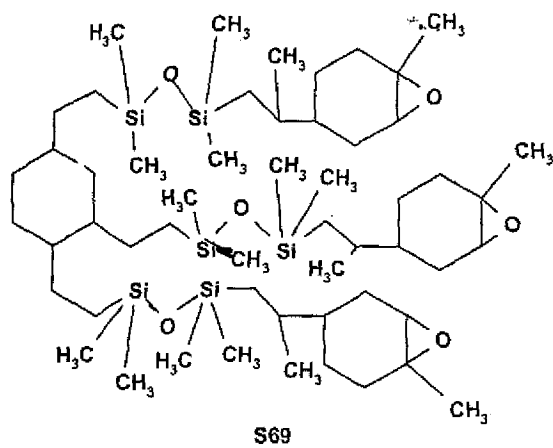
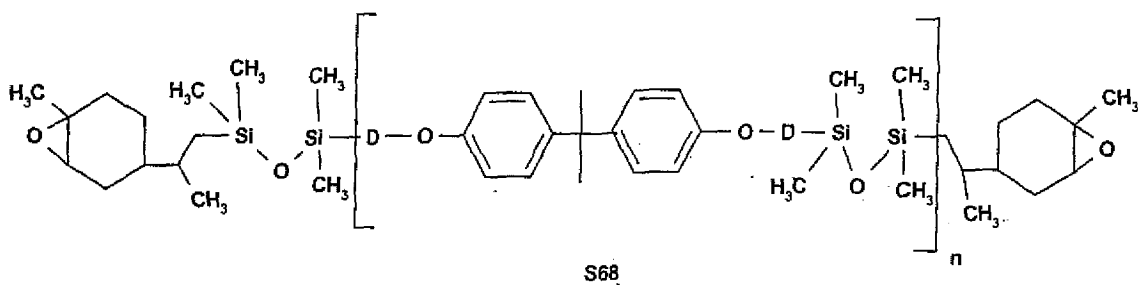
\$66

10

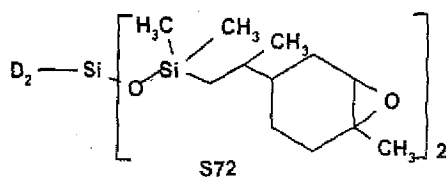
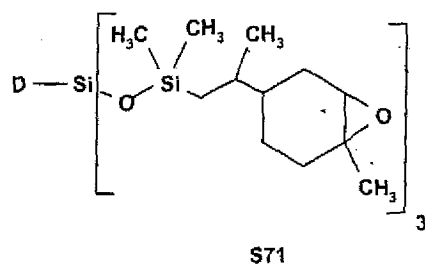


S67

24

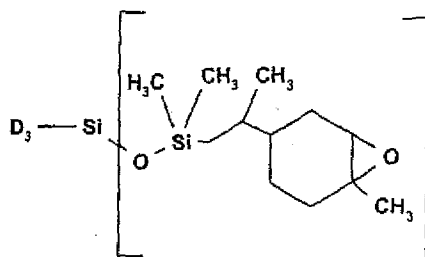


5

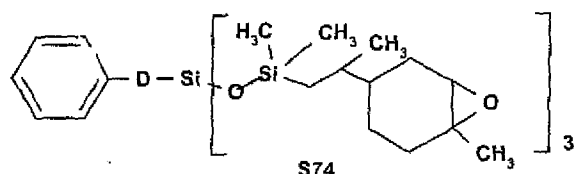


10

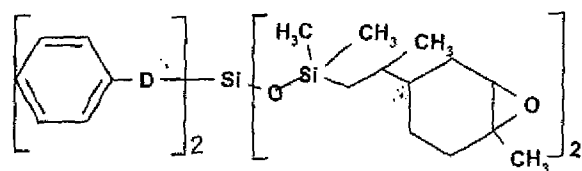
25



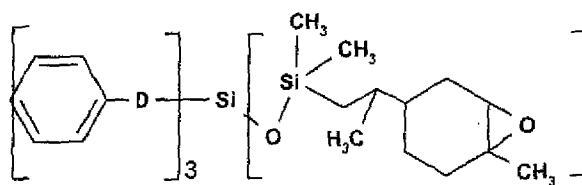
S73



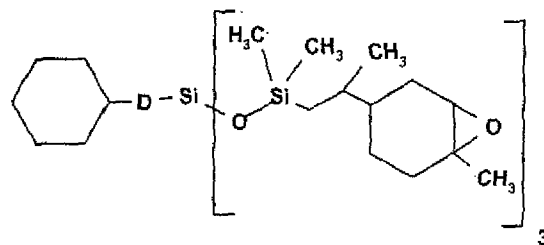
S74



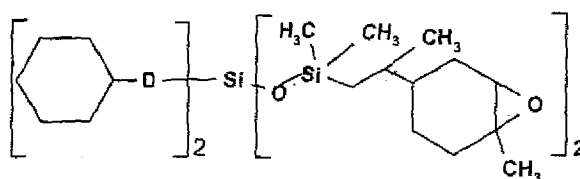
S75



S76

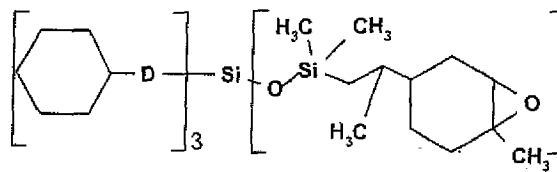


S77

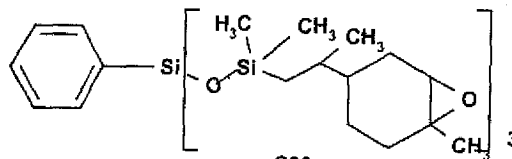


S78

26

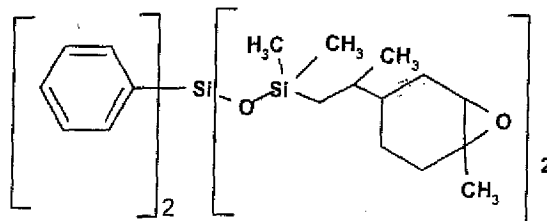


S79

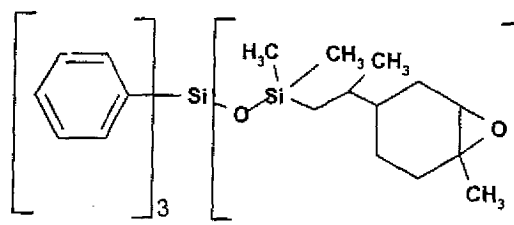


S80

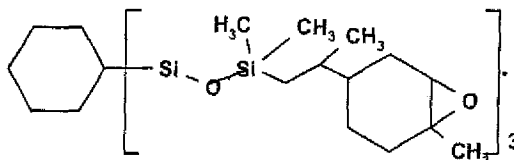
5



S81

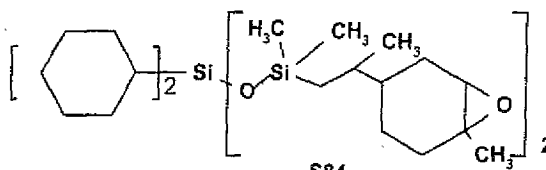


S82



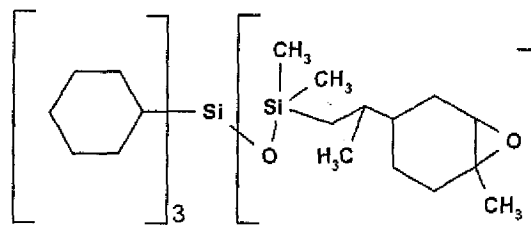
S83

10

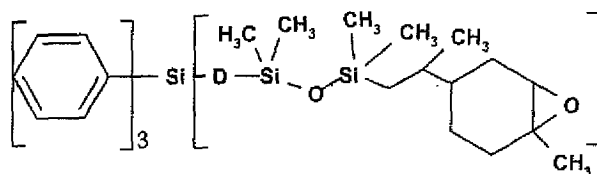


S84

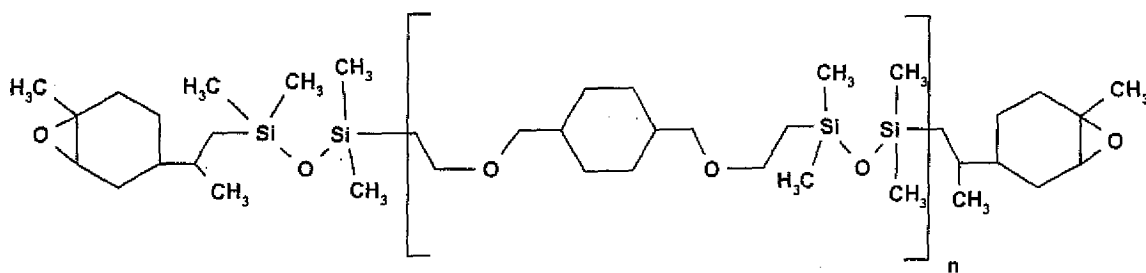
27



S85

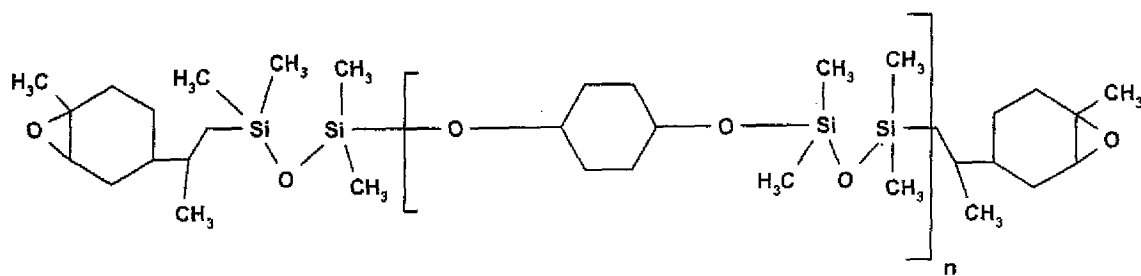


S86

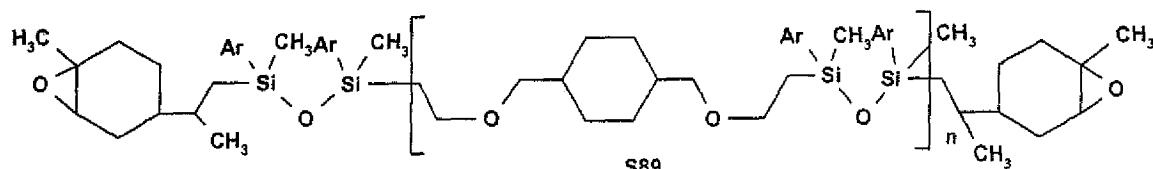


S87

5



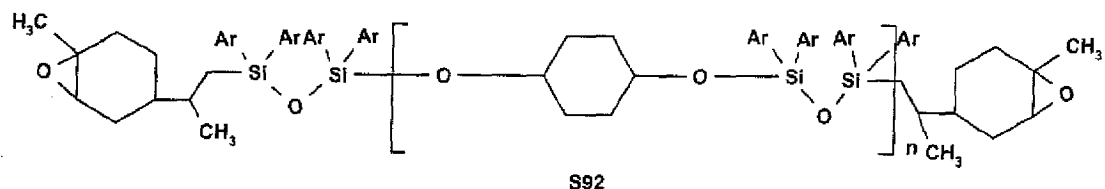
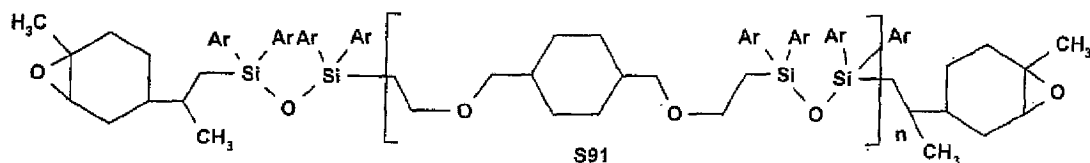
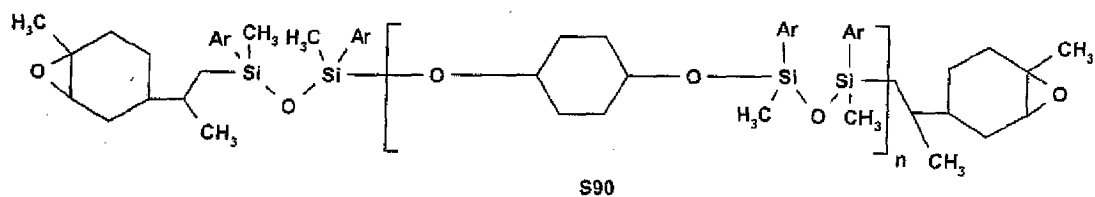
S88



S89

10

28

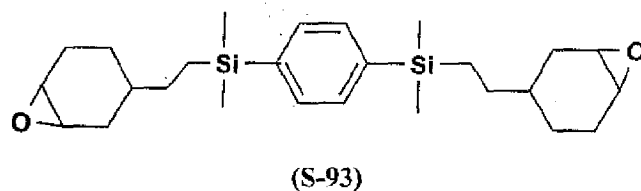


5

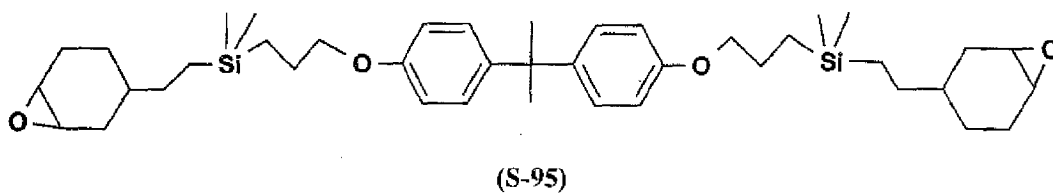
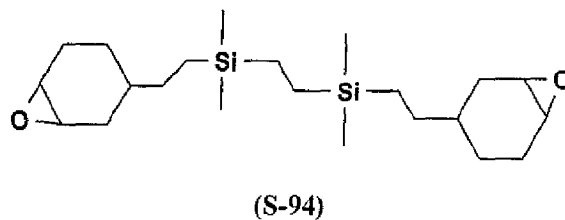
formules dans lesquelles le groupement D est un groupement alkyle en C₁-C₁₂ linéaires ou ramifiés et n est un nombre entier compris entre 1 et 20 (bornes de l'intervalle incluses), avec Ar = groupe aryle.

10

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le composé (G) est un silane (G-3) qui est choisi parmi le groupe constitué par les molécules (S-93) à (S-95) :

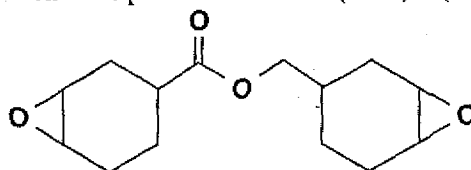


15



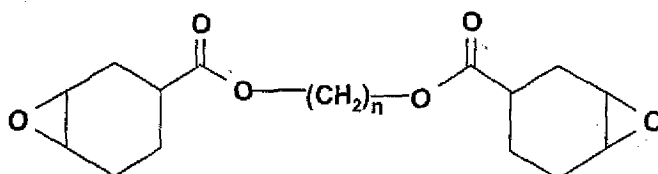
20

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le composé (G) est un composé organique (G-4) choisi parmi le groupe constitué par les molécules (S-96) à (S-104) :

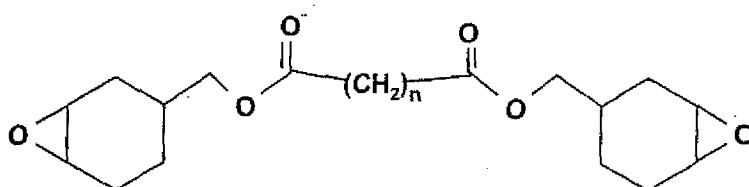


(S-96)

5



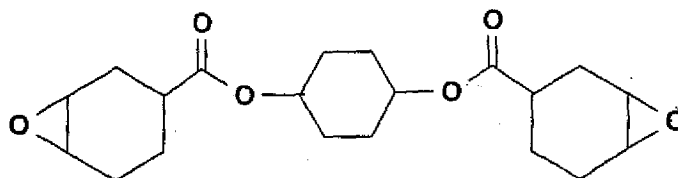
(S-97)



(S-98)

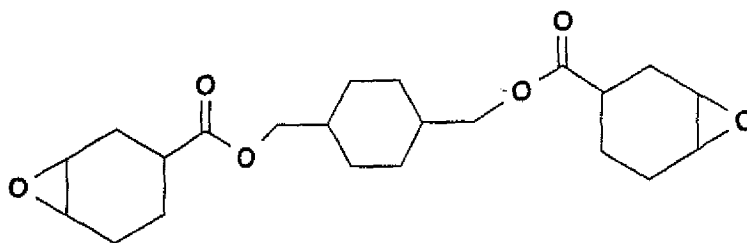
10

formules dans lesquelles : n est un nombre entier compris entre 1 et 10 (bornes incluses).

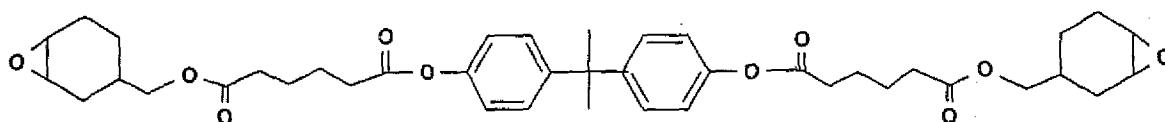


(S-99)

15

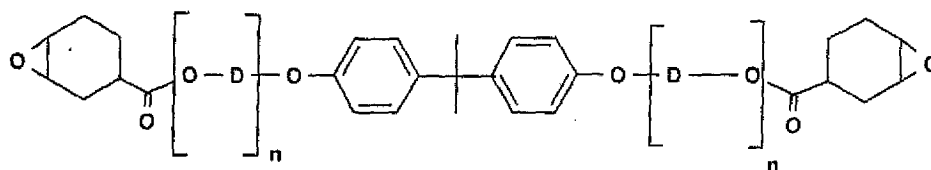


(S-100)



(S-101)

20

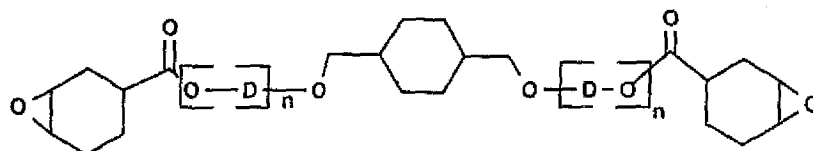


(S-103)

avec $n < 100$ et D = alkyle en C_1 - C_{12} linéaire ou ramifié.

5

Parmi les molécules de type (S-103) on peut choisir la résine UVR6150[®] commercialisée par la société DOW-CHEMICAL.



(S-104)

10 avec $n < 100$ et le groupement D = alkyle en C_1 - C_{12} linéaires ou ramifiés.

Pour les résines de type (S-104), celle où $n=0$ est particulièrement adaptée à l'invention.

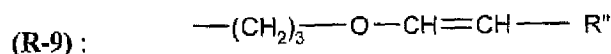
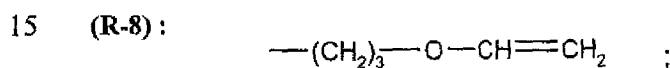
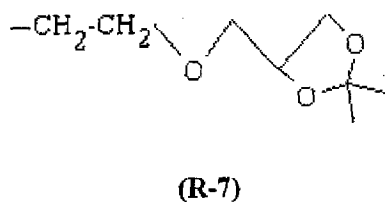
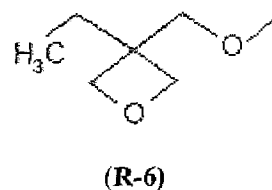
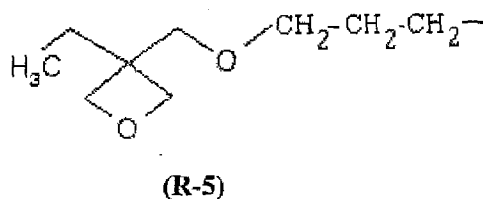
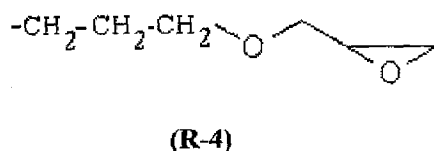
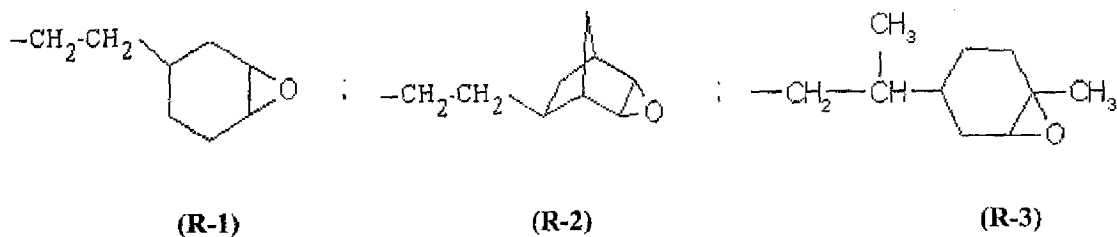
15 En général, l'activation photochimique est réalisée sous rayonnement U.V. Plus particulièrement, on utilise un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 500 nm pour la réalisation de prothèses dentaires et un rayonnement U.V. visible de longueur d'onde supérieure à 400 nm pour la réalisation de matériaux de restauration. Une longueur d'onde supérieure à 400 nm permet la réticulation et/ou polymérisation en environnement oral.

20 L'activation par voie actinique (photochimique) peut être avantageusement complétée (voire remplacée) par une activation thermique.

De préférence, le composé réactif par voie cationique (A) est choisi dans le groupe de monomères et/ou (co)polymères comprenant :
25 les époxy, les vinyles éthers, les oxétanes, les spiroorthocarbonates, les spiro-orthoesters et leurs associations.

Plus préférentiellement encore, le composé réactif par voie cationique (A) est un oligomère silicone (G-1), un polymère silicone (G-2), un silane (G-3) ou un composé organique (G-4) tel que défini ci-dessus par le motif (M-13), les molécules (S-1) à (S-101).

Dans la formule (M-13), les fonctions réactives Z particulièrement intéressantes
5 comportent au moins une fonction réactive choisie parmi les radicaux suivants :



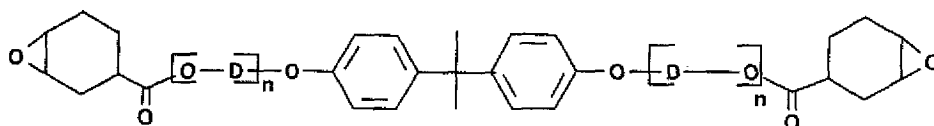
- avec R" représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

20

Selon une variante avantageuse le composé réactif par voie cationique (A) est associé à une résine époxy organique ou oxétane représentant moins de 80% en masse de la fraction. Parmi

les résines organiques fonctionnelles choisies on préférera celles dont le pourcentage massique de fonction réactive est inférieur à 20% et de préférence inférieur à 15%. On diminuera d'autant le retrait volumique lors de la polymérisation.

5



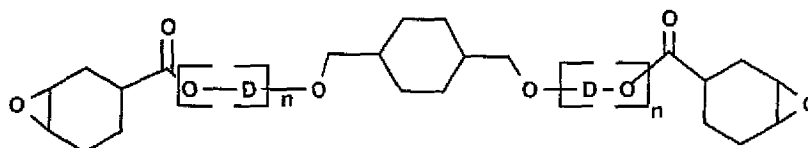
On choisira de préférence les résines de formule (S-103) et (S-104) :

(S-103)

avec $n < 100$ et D = alkyle en C1-C12 linéaires ou ramifiés.

Parmi les résines de type (S-103) on peut choisir la résine UVR6150[®] commercialisée par la société DOW-CHEMICAL.

10



(S-104)

avec $n < 100$ et le groupement D = alkyle en C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié.

Pour les résines de type (S-104), celle où $n=0$ est particulièrement adaptée à l'invention.

15

Différents types de charges dentaires (B) et (B') 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, la pénétration du rayonnement U.V., ainsi que les propriétés mécaniques et physiques du matériau obtenu après réticulation et/ou polymérisation de la composition dentaire.

20

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 silicium par exemple du type de celles décrites dans US-6297181 (sans baryum) , de zirconium, de baryum, de strontium, de calcium, de fluor, d'aluminium, de titane, 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 tel que des polyméthacrylates de méthyle inertes ou fonctionnalisés, des polyépoxydes ou des polycarbonates, des whiskers de céramiques (Si-C, Si-O-C, Si-N, Si-N-C, Si-N-C-O) ou des fibres de verre.

25

30

A titre d'exemple, on citera :

- des charges inertes à base de polyméthacrylate de méthyle LUXASEL.F[®] de la société UGL utilisables dans le domaine dentaire et pigmentées en rose,
- des charges de silice de combustion traitée hexaméthylidisilazane ou polydiméthylsiloxane de surface spécifique 200 m²/g,
- des charges de silice de combustion non traitée (Aerosil-AE200[®] commercialisée par la société DEGUSSA), et
- des quartz ou verres à base d'oxydes de silicium (charges dentaires de Schott GM27884, G018-066, G018-163 commercialisés par la société Schott)

Selon un mode de réalisation de l'invention, la charge dentaire **(B)** est un verre minéral ou une silice de combustion.

Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, les charges dentaires **(B)** représentent jusqu'à 85 % en poids, de préférence entre 50 et 85 % en poids, encore plus préférentiellement entre 60 et 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition dentaire.

A titre d'exemple, le dispersant **(C)** est sélectionné dans le groupe comprenant: les copolymères polyuréthane/acrylate éventuellement salifiés par un alkylammonium, les copolymères acryliques éventuellement salifiés par un alkylammonium, les monodiesters d'acides carboxyliques, les polyesters, les polyéthers, les polyuréthanes, les polyuréthanes modifiés, les polyol-polyacrylates, leurs copolymères ou leurs mélanges. Les dispersants commercialisés sous la marque DISPERBYK[®] (de la société Byk) ou SOLSPERSE[®] (de la société Avecia) conviennent particulièrement à l'invention. On peut citer en particulier et à titre d'exemples, les produits commerciaux : Disperbyk[®] 164, Disperbyk[®] 161, Disperbyk[®] 166, Disperbyk[®] 2070, Disperbyk[®] 9075, Disperbyk[®] 9076. On peut citer aussi les dispersants cités dans les brevets suivants:

- le brevet US-B-5,882,393 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes/imidazoles-acrylates ou époxydes ;
- le brevet US-B-5,425,900 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes ;
- le brevet US-B-4,795,796 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes/polyoxyalkylène-glycolmonoalkyléther;
- la demande de brevet WO-A-99/56864 décrivant des dispersants à base de polyuréthanes/poly(oxyalkylène-carbonyle): dérivés de ϵ -caprolactone et de δ -valérolactone ; et

- le brevet EP-B-0 403 197 décrivant des dispersants de type polyol-polyacrylate greffé comprenant un copolymère statistique polyuréthane/polyvinyle/polyacrylate et un polyoxyalkylène polyéther.

5

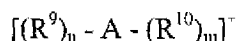
Quantitativement parlant, le dispersant (C) peut-être présent dans la composition dentaire à raison de 50 ppm à 1 %, de préférence à raison de 100 ppm à 5000 ppm. De préférence, l'indice d'amine du dispersant (C) est inférieur ou égal à 60, et plus préférablement encore compris entre 0,1 et 50 mg de potasse par gramme de dispersant (C). Avantageusement, l'indice d'acide du
10 dispersant est inférieur ou égal à 200, de préférence inférieur ou égal à 100, et plus préférablement compris entre 1 et 60 mg de potasse par gramme de dispersant.

Les photoamorceurs cationiques (D) sont choisis parmi les borates d'onium (pris à eux
15 seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du 4 février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique [même référence].

20 Selon un mode préférentiel le photoamorceur cationique (D) est de type borate et est choisi parmi ceux dont :

a) l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(1) les sels d'onium de formule:



25

(I)

formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,

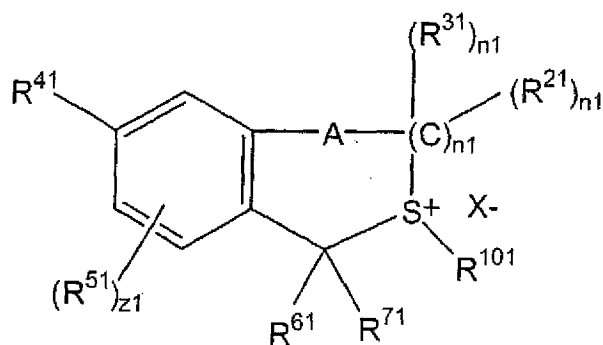
- R⁹ représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C6-C20, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,

30 - R¹⁰ représente R⁹ ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C1-C30 ; - lesdits radicaux R⁹ et R¹⁰ étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C1-C25, alkyle en C1-C25, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,

- m et n sont des nombres entiers, avec n + m = v + 1, v étant la valence de l'élément A,

(2) les sels d'oxoisothiochromanium en l'occurrence ceux décrits dans la demande de brevet
35 WO 90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de 2-dodécyl-4-oxoisothiochromanium et les sels d'oxoisothiochromanium de formule structurale V :

35



Structure V

5 Formule dans laquelle :

A représente



$n1$ = un entier entre 1 et 3 ;

$z1$ = un entier entre 0 et 3 ;

10 X représente un groupe de formule (1) $M^1 Y^1_{r1}$ ou de formule (2) Q^1 ,
où :

- M^1 = Sb, As, P, B ou Cl,

- Y^1 représente un halogène (de préférence F ou Cl) ou O et,

- $r1$ est un entier compris entre 4 et 6,

15 - Q^1 représente un acide sulfonique $R^{81}-SO_3$ où R^{81} est un groupe alkyle ou aryle, ou un groupe alkyle ou aryle substitué par un halogène, de préférence F ou Cl,

- R^{101} représente un groupe alkyle ou cycloalkyle, de préférence en C_1-C_{20} , ou un groupe aryle,

- R^{21} représente un hydrogène, un groupe alkyle, alcényle, cycloalcényle ou cycloalkyle, de préférence en C_1-C_{20} , ou un groupe aryle, tous les R^{21} étant indépendants les uns des autres,

20 - R^{31} représente un hydrogène, un groupe alkyle, alcényle, cycloalcényle ou cycloalkyle, de préférence C_1-C_{20} , ou un groupe aryle, tous les R^{31} étant indépendants les uns des autres,

- R^{41} représente un hydrogène, un halogène, un groupe alcényle, par exemple vinyle, cycloalcényle, alkyle, ou cycloalkyle, de préférence en en C_1-C_{20} , un groupe alcoxy ou thioalcoxy, de préférence en en C_1-C_{20} , un groupe poly(alkylénoxyde) avec jusqu'à 10 unités alkylénoxydes terminé par un hydroxyle ou un alkyle (C_1-C_{12}), un groupe aryle, un groupe aryloxy ou thioaryloxy,

25 - R^{51} représente un halogène, un groupe alcényle, par exemple vinyle, cycloalcényle, alkyle, ou cycloalkyle, de préférence en en C_1-C_{20} , un groupe alcoxy ou thioalcoxy, de préférence en en C_1-C_{20} , un groupe poly(alkylénoxyde) avec jusqu'à 10 unités alkylénoxydes terminé par un hydroxyle ou un alkyle (C_1-C_{12}), un groupe aryle, un groupe aryloxy ou thioaryloxy,

30

- R⁶¹ représente un hydrogène, un groupe alkyle, alcényle, cycloalcényle ou cycloalkyle, de préférence, en C₁-C₂₀, ou un groupe aryle,
- R⁷¹ représente un hydrogène, un groupe alkyle, alcényle, cycloalcényle ou cycloalkyle, de préférence en C₁-C₂₀, ou un groupe aryle; et

5

(3) les sels organométalliques de formule suivante:

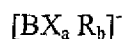


(II)

formule dans laquelle :

- 10 - M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényl et η^7 -cycloheptatriényl et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8
- 15 électrons π ,
- L2 représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényl et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ,
- 20 - L3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO₂⁺; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L1, L2 et L3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2; et

b) les photoamorceurs cationiques (D) dont l'entité anionique borate a pour formule :



(III)

25

formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec a + b = 4,
- les symboles X représentent :
- 30 * un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3, ou
- * une fonction OH avec a = 0 à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
- un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF₃, CF₃, NO₂, CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce
- 35 lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
- un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF₃, OCF₃, NO₂, CN; et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10, ou

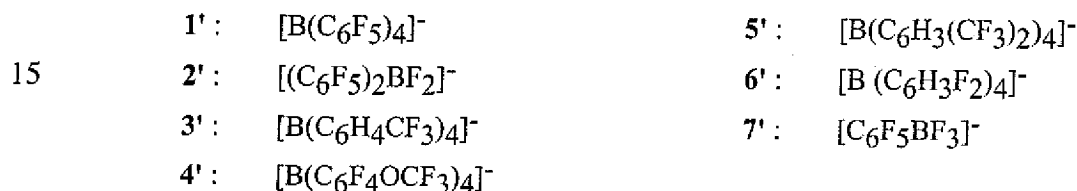
- un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène dont le fluor en particulier, OCF₃, CF₃, NO₂, CN, quelle que soit l'entité cationique.

5

Sans que cela ne soit limitatif, sont données ci-après plus de précisions quant aux sous classes de borate d'onium et de borate de sels organométalliques plus particulièrement préférés dans le cadre de l'utilisation conforme à l'invention.

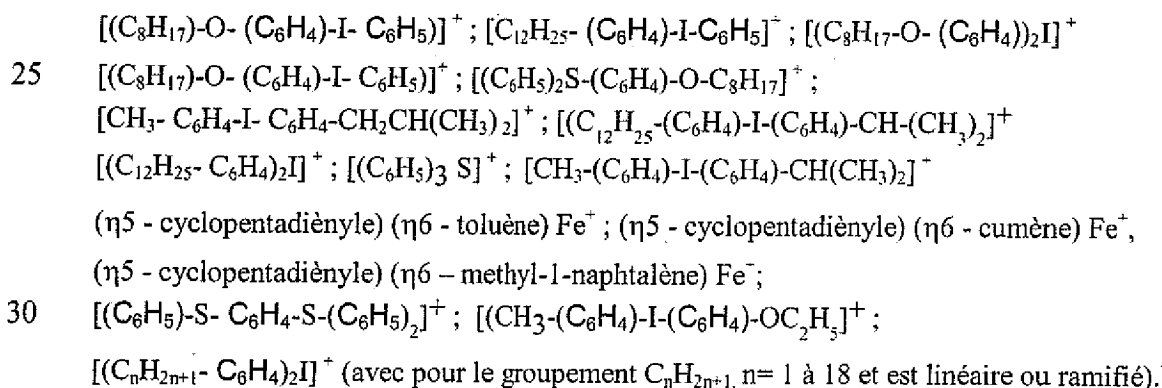
10

Selon une variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :



15

Selon une autre variante préférée de l'invention, les sels d'onium de formule (S-26) utilisables sont décrits dans de nombreux documents notamment dans les brevets US-A-4 026 705, US-A-4 032 673, US-A-4 069 056, US-A-4 136 102, US-A-4 173 476. Parmi ceux-ci, on privilégiera tout particulièrement les cations suivants :



25

30

Selon une autre variante préférée, les sels organométalliques (3) de formule (S-27) utilisables sont décrits dans les documents US-A-4 973 722, US-A-4 992 572, EP-A-203 829, EP-A-323 584 et EP-A-354 181. Les sels organométalliques plus volontiers retenus selon l'invention sont notamment :

35

- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ ,
- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ ,
- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ ,
- . le bis (η^6 - mesitylène) Fe^+ ,
- 5 . le bis (η^6 - benzène) Cr^+

En accord avec ces variantes préférées, on peut citer, à titre d'exemples de photoamorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :

- 10 (P-16) : $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-17) : $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-18) : $[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O- C}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-19) : $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-20) : $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S- C}_6\text{H}_4\text{-O- C}_8\text{H}_{17}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$;
- 15 (P-21) : $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{- C}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-22) : $[\text{CH}_3\text{- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-23) : (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-24) : (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-25) : (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- 20 (P-26) : $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{- C}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$;
- (P-27) : $[\text{CH}_3\text{- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- (P-28) : $[\text{CH}_3\text{- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$; et
- (P-29) : $[\text{CH}_3\text{- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$.

25

Comme autre référence littéraire pour définir les borates d'onium (1) et (2) et les borates de sels organométalliques (3), on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP-A-0 562 897 et EP-A-0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

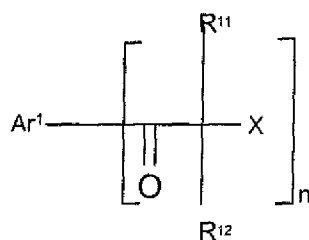
30

Comme autre exemple de sel d'onium utilisable comme photoamorceur, on peut citer ceux divulgués dans les brevets américains US 4 138 255 et US 4 310 469. On peut également utiliser d'autres photoamorceurs cationiques, par exemple:

- 35 - les sels d'iodonium hexafluorophosphate ou hexafluoro-antimonate, tels que :
 - $[\text{CH}_3\text{-}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-I-}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]]^+ [\text{PF}_6]^-$;
 - $[\text{CH}_3\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-I-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+ [\text{PF}_6]^-$;
 - $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{- C}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+ [\text{PF}_6]^-$ ou

- les sels de ferrocénium de ces différents anions.

Le photosensibilisateur contenu au sein de la composition dentaire selon l'invention peut être de nature très variée. Dans le cadre de l'invention celui-ci répond notamment à l'une des formules (IV) à (XXIV) suivantes :

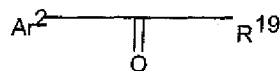


• formule (IV)

dans laquelle $n=1$ ou 2 :

- 10 - lorsque $n = 1$, Ar^1 représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiénylène, pyridyle ou furylène ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{12} , $-\text{CF}_3$, $-\text{OR}^{13}$, $-\text{OPhénylène}$, $-\text{SR}^{13}$, $-\text{SPhénylène}$, $-\text{SO}_2\text{Phénylène}$, $-\text{COOR}^{13}$, $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{H}$, $-\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-\text{H}$, m étant compris entre 1 et 100,
- 15 - lorsque $n = 2$, Ar^1 représente un radical arylène en C_6 - C_{12} ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{CH}_2-$,
- X représente un groupe $-\text{OR}^{14}$ ou $-\text{OSiR}^{15}(\text{R}^{16})_2$ ou forme, avec R^{11} , un groupe $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^{17})-$,
- R^{11} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_8 non substitué ou porteur d'un groupe $-\text{OH}$, $-\text{OR}^{13}$, acyloxy en C_2 - C_8 , $-\text{CF}_3$, ou $-\text{CN}$, un radical alcénylène en C_3 ou C_4 , un radical aryle en C_6 à C_{18} , un radical phénylalkyle en C_7 à C_9 ,
- 20 - R^{12} a l'une des significations données pour R^{11} ou représente un radical $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^{18}$, ou encore forme avec R^{11} , un radical alkylène en C_2 - C_8 ou un radical oxalkylène ou aza-alkylène en C_3 - C_9 ,
- 25 - R^{13} représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R^{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_{12} , un radical alkyle en C_2 - C_6 porteur d'un groupe $-\text{OH}$, $-\text{OR}^{13}$ ou CN, un radical alcénylène en C_3 - C_6 , un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{12} , ou un radical tétrahydropyranylène-2,
- 30 - R^{15} et R^{16} sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un radical phényle,
- R^{17} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical phényle,

- **R¹⁸** représente un radical -CONH₂, -CONHR¹³, -CON(R¹³)₂, -P(O)(OR¹³)₂ ou pyridyle-2 ;



5

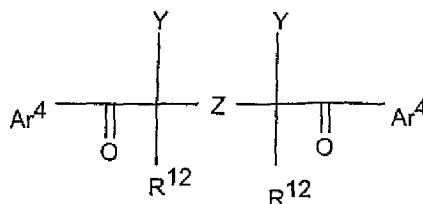
• formule (V)

dans laquelle :

- **Ar²** a la même signification que **Ar¹** de la formule (IV) dans le cas où n = 1,

- **R¹⁹** représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical **Ar²**, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₆-C₁₂ et un radical cycloalkyle formant un cycle en C₆-C₁₂ avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical **Ar²**, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de -F, -Cl, -Br, -CN, -OH, -CF₃, -OR¹³, -SR¹³, -COOR¹³, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₂ porteurs éventuellement d'un groupe -OH, -OR¹³ et/ou -CN, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C₁-C₈ ;

15



• formule (VI)

dans laquelle :

- **R¹²**, identiques ou différents, ont les mêmes significations que dans la formule (IV),

20

- **Y**, identiques ou différents, représentent X et/ou R⁴,

- **Z** représente :

- une liaison directe,

- un radical divalent alkylène en C₁-C₆, ou un radical phénylène,

diphénylène ou phénylène-T-phénylène (T : alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂), ou encore forme, avec les deux substituants R¹² et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,

25

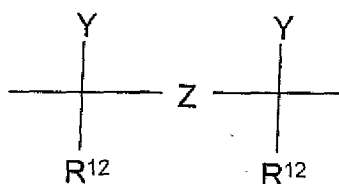
un groupe divalent -O-R¹⁹-O-, -O-SiR¹⁵R¹⁶-O-SiR¹⁵R¹⁶-O-, ou -O-SiR¹⁵R¹⁶-O-,

30

- **R²⁰** représente un radical alkylène en C₂-C₈, alcénylène en C₄-C₆ ou xylène,

- ou bien encore l'entité :

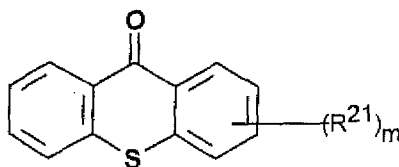
41



correspond à —O—O—

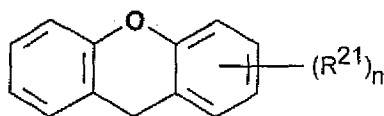
- et Ar^4 a la même signification que Ar^1 de la formule (IV) dans le cas où $n = 1$.

- 5 • famille des thioxanthonnes de formule (VII) :



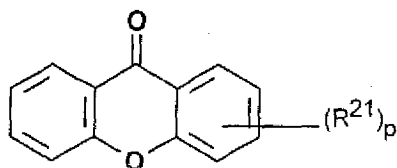
- 10 - $m = 0$ à 8,
 - R^{21} , identique(s) ou différent(s) substituants sur le(s) noyau(x) aromatique(s),
 représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C12, un radical cycloalkyle en C6-C12,
 un radical Ar^1 , un atome d'halogène, un groupement -OH, -OR¹³, -CN, -NO₂, -COOR¹³, -
 OCOR¹³, -N(R¹³)₂,
 -O-R¹³-(NR¹³)₂ -CHO, -O-phényle, -CF₃, -SR¹³, -S-phényle, -SO₂-phényle, -O-alcényle ou -
 15 Si(R¹³)₃.

- famille des xanthènes de formule (VIII) :



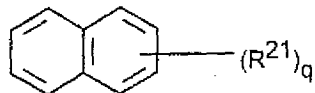
20 $n = 0$ à 8

- famille des xanthonnes de formule (IX):



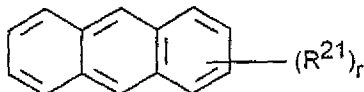
25 $p = 0$ à 8

- famille du naphthalène de formule (X):



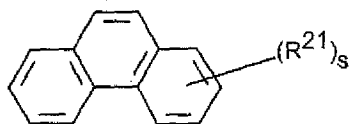
$$q = 0 \text{ à } 8$$

- 5
- famille de l'anthracène de formule (XI) :



$$r = 0 \text{ à } 10$$

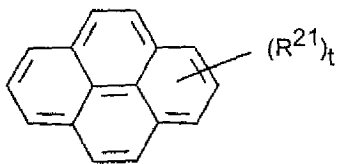
- famille du phénanthrène de formule (XII) :



10

$$s = 0 \text{ à } 10$$

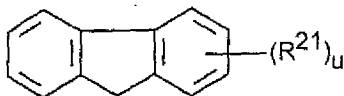
- famille du pyrène de formule (XIII) :



15

$$t = 0 \text{ à } 10$$

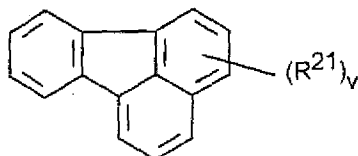
- famille du fluorène de formule (XIV) :



$$u = 0 \text{ à } 9$$

20

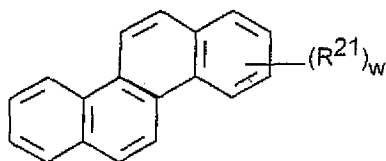
- famille du fluoranthène de formule (XV) :



$$v = 0 \text{ à } 10$$

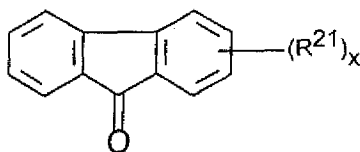
43

- famille du chrysène de formule (XVI) :



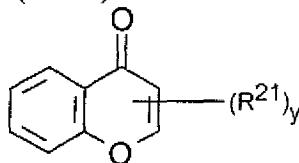
$w = 0 \text{ à } 12$

- 5
- famille de la fluorène de formule (XVII) :



avec $x = 0 \text{ à } 8$, par exemple 2,7 dinitro 9-fluorénone,

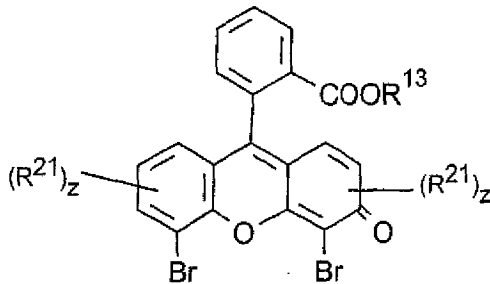
- famille de la chromone de formule (XVIII) :



10

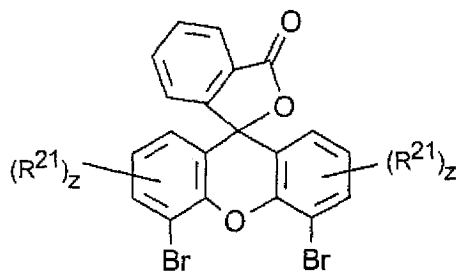
avec $y = 0 \text{ à } 6$

- famille de l'éosine de formule (XIX) :



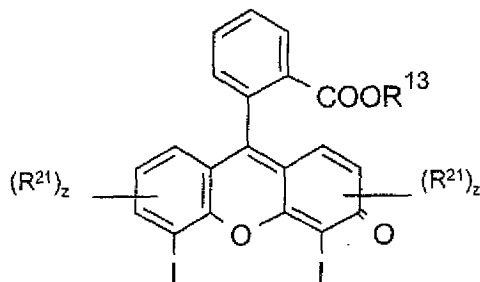
15

avec $z = 0 \text{ à } 5$



avec $z = 0 \text{ à } 6$

- famille de l'érythrosine de formule (XX) :

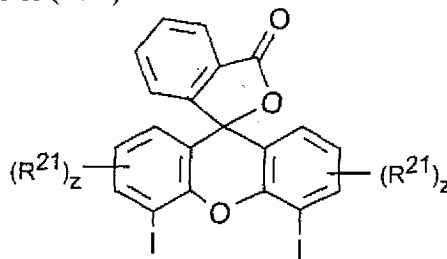


avec $z = 0 \text{ à } 2$ ou $0 \text{ à } 3$

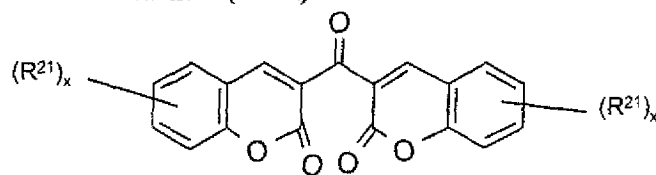
20

44

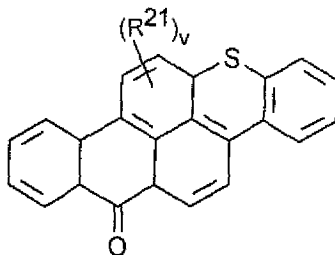
- famille de l'érythrosine de formule (XXI) :

avec $z=0$ à 3

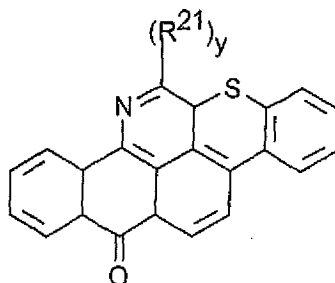
- 5 • famille des biscoumarines de formule (XXII) :

avec $x=0$ à 8

- famille des thioxanthonnes de formule (XXIII) :

10 avec $y=0$ à 6

- famille des thioxanthonnes de formule (XXIV) :

avec $y=0$ à 6

15

Pour les formules (VIII) à (XXIII), le groupement R^{21} a la même définition que pour la molécule (VII).

D'autres sensibilisateurs sont utilisables. Notamment, on peut utiliser les photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751; US 4,147,552 ainsi que le groupe constitué par les composés de la famille des coumarines, dicétones-conjuguées, fluorones, aminocétones, cétones para-aminostyrylique ainsi que leurs mélanges.

5

Selon un mode préférentiel, le photosensibilisateur (E) est choisi parmi le groupe constitué par les composés de la classe des anthracènes, thioxanthonnes, camphorquinones, et phénanthrènequinone ainsi que leurs mélanges.

10

Selon un autre mode préférentiel, la composition dentaire comprend comme photosensibilisateur (E) un sel d'une thioxanthone substituée par au moins un groupement comprenant une fonction ammonium. L'utilisation de ce type de photosensibilisateur a pour avantage d'éviter les colorations parasitaires lorsque la composition dentaire est réticulée pour la réalisation de prothèse dentaire.

15

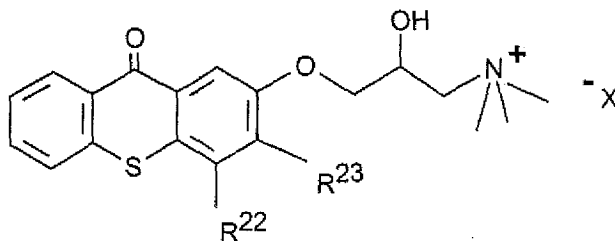
Selon une variante de l'invention, l'anion associé du sel de la thioxanthone substituée par au moins un groupement comprenant une fonction ammonium est choisi parmi les anions suivants :

20

- un halogénure, BF_4^- , PF_6^- ; SbF_6^- ; l'anion (III) de formule $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$ tel que défini ci-dessus, R_fSO_3^- ; $(\text{R}_f\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ou $(\text{R}_f\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ avec R_f étant un radical alkyle linéaire ou ramifié, substitué par au moins un atome d'halogène, préférentiellement un atome de fluor.

25

Selon une autre variante de l'invention, le photosensibilisateur (E), éventuellement en association avec au moins une camphorquinone, une phénanthrènequinone et/ou un anthracène substitué, a pour formule:



(XXV)

30

formule dans laquelle :

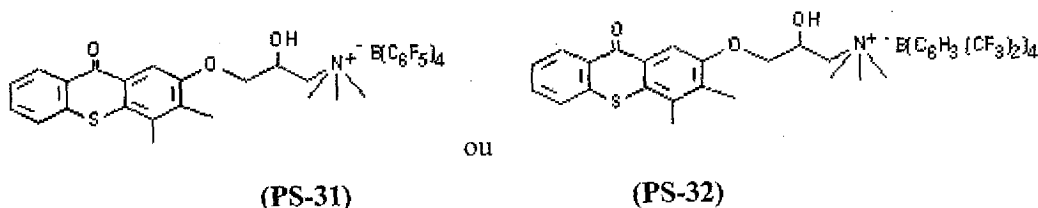
- **R²²** et **R²³** sont identiques ou différents et représentent un hydrogène ou un radical alkyle en C1-C10, éventuellement substitué, de préférence R22=R23= méthyle,

- (X⁻) étant une entité anionique, de préférence un halogénure; BF₄⁻, PF₆⁻; SbF₆⁻; l'anion (III) de formule [BX_a R_b]⁻ défini comme ci-dessus, R_fSO₃⁻; (R_fSO₂)₃C⁻ ou (R_fSO₂)₂N⁻, avec R_f étant un radical alkyle linéaire ou ramifié, substitué par au moins un atome d'halogène, préférentiellement un atome de fluor,

et encore plus préférentiellement (X^-) est choisi parmi les borates de formules suivantes : $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ et $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

10

Selon un mode préféré, le photosensibilisateur (**E**), éventuellement en association avec au moins une camphorquinone, une phénanthrènequinone et/ou un anthracène substitué a pour formule:



15

Dans le cadre de la présente invention, les photosensibilisateurs ont une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photosensibilisateur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

25 Selon une variante préférée, les photosensibilisateurs seront choisis parmi ceux des familles (VII), (X), (XI), (XIII), (XXIII), (XXIV) et (XXV). Selon un autre mode de réalisation on choisit le photosensibilisateur parmi le groupe constitué par les composés suivants :

- (PS-30): chlorure de 3-(3,4diméthyl-9-oxo-9thioxanthènen-2-yloxy)-2-hydroxy-propyl)-triméthylammonium ;

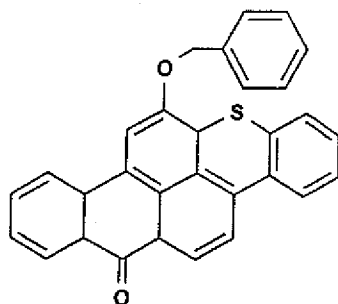
30 - (PS-31): tétrakis(pentafluorophényl)borate de 3-(3,4diméthyl-9-oxo-9-thioxan-thènen-2-yloxy)-2-hydroxypropyl)-triméthylammonium ;

- (PS-32): tétrakis(bis(trifluorométhyl)phényl)borate de 3-(3,4diméthyl-9-oxo-9-thioxanthén-2yloxy)2-hydroxypropyl)-triméthylammonium;

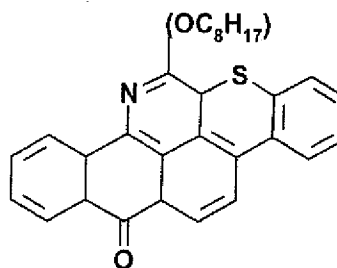
- (PS-33): phénanthrènequinone ;

- (PS-34): camphorquinone ;

- (PS-35) : Acénaphthènequinone ;
- (PS-36) : dibenzoylpéroxyde ;
- (PS-37) : 2-éthyl-9,10-diméthoxyanthracène ;
- (PS-38) : 9,10-diéthoxyanthracène ;
- 5 - (PS-39) : 9,10-dibutoxyanthracène ;
- (PS-40) : 9-hydroxyméthylanthracène ;
- (PS-41) : 2-diméthylaminothioxanthone ;
- (PS-42) : 3-éthylcarboxy-7-méthoxythioxanthone ;
- (PS-43) : 1-phényl-thio-4-propoxythioxanthone ;
- 10 - (PS-44) : 2-méthoxythioxanthone ;
- (PS-45) : 2-(N,Ndiéthylaminopropoxy)thioxanthone ;
- (PS-46) : 2-isopropylthioxanthone ;
- (PS-47) : 1-chloro-4-propoxythioxanthone ;
- (PS-48) : 4-isopropylthioxanthone ;



(PS-49)



(PS-50)

- et leurs mélanges.

Dans le cadre de l'invention, le matériau obtenu après réticulation présente une stabilité au stockage nettement améliorée. Lorsque l'on met en œuvre les thioxanthonnes de la famille décrite par la formule (XXV), on constate un avantage supplémentaire à utiliser les thioxanthonnes (PS-31) ou (PS-32), éventuellement en association avec au moins une camphorquinone, une phénanthrènequinone et/ou un anthracène substitué, qui est l'absence de coloration résiduelle.

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 microfibres 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.

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 tels que oxétane-alcoxy, oxétane-hydroxy, oxétane-alcoxysilyle, carboxy-oxétane, oxétane-oxétane, alcénylether-hydroxy, alcénylether-alcoxysilyle, époxy-alcoxy, époxy-alcoxysilyles, dioxolane-dioxolane- alcool, etc. On peut citer par exemple les résines R70 et R71.

10

Les compositions dentaires selon l'invention peuvent être utilisées pour de nombreuses applications dentaires, et en particulier dans le domaine des prothèses dentaires, dans le domaine de la restauration dentaire et dans le domaine des dents provisoires.

15

La composition dentaire selon l'invention se présente de préférence sous la forme d'un seul produit contenant les différents composants ("*monocomposant*") ce qui facilite sa mise en œuvre, notamment dans le domaine des prothèses dentaires. Eventuellement, la stabilité de ce produit peut être assurée par des dérivés organiques à fonctions amines selon l'enseignement du document WO 98/07798.

Dans le domaine des prothèses dentaires, le produit sous la forme "monocomposant" peut être déposé à l'aide d'une seringue directement sur le modèle en plâtre ou dans une clé. Puis, il est polymérisé (polymérisation par couches successives possibles) à l'aide d'une lampe UV (spectre lumière visible 400 à 500 nm).

25

En général, il est possible de réaliser en 10 à 15 min une prothèse dentaire durable et esthétique.

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.

35

Les applications dans le domaine des prothèses dentaires sont essentiellement celles de la prothèse adjointe, que l'on peut diviser en deux types :

- prothèse totale en cas de patient complètement édenté;

- prothèse partielle due à l'absence de plusieurs dents se traduisant par soit une prothèse provisoire, soit un appareil squeletté.

5 Dans le domaine de la restauration dentaire, la composition dentaire selon l'invention peut être utilisée en tant que matériau d'obturation des dents antérieures et postérieures en différentes teintes (par exemple, teintes "VITA"), rapide et facile à mettre en oeuvre.

10 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.

15 Les préparations pour prothèses dentaires et pour matériaux de restauration sont effectuées selon les techniques usuelles du métier.

20 Dans le cas d'application de la composition dentaire à une dent, soit la dent peut être prétraitée avec agent mordant puis par un primaire d'accrochage qui peut être lui même photoréticulable ou soit la composition dentaire peut être préparée en mélange avec un primaire d'accrochage avant son utilisation.

25 L'invention concerne aussi un procédé (I) pour traiter une charge dentaire (B) comprenant les étapes suivantes :

- a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire (B) et au moins un agent de couplage organosilicié (F) tel que défini selon la revendication 1,
- b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (B-1),
- 30 c) la charge dentaire intermédiaire (B-1) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire (B-1) et l'agent de couplage (F) et ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire (B-2),
- d) la charge dentaire intermédiaire (B-2) est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé (G) tel que défini selon la revendication 1 et en présence d'au moins un dispersant (H)
- 35 tel que défini selon la revendication 1, 2 ou 3,
- e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (B-3), et

f) la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) et le composé (**G**) et ainsi d'obtenir une charge dentaire (**B**) traitée.

5

Selon un autre mode de réalisation, l'invention concerne un procédé (**II**) pour traiter une charge dentaire (**B**) comprenant les étapes suivantes :

- a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire (**B**) et au moins un agent de couplage organosilicié (**F**) tel que défini selon la revendication 1,
- 10 b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-1**),
- c) la charge dentaire intermédiaire (**B-1**) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire (**B-1**) et l'agent de couplage (**F**) et ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-2**),
- d) la charge dentaire intermédiaire (**B-2**) est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un
- 15 composé (**G**) tel que défini selon la revendication 1,
- e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-3**), et
- f) la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) et le composé (**G**) et ainsi d'obtenir une charge intermédiaire (**B-5**),
- 20 g) la charge dentaire intermédiaire (**B-5**) est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé (**G**) tel que défini selon la revendication 1 et en présence d'au moins un dispersant (**H**) tel que défini selon la revendication 1, 2 ou 3,
- h) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-6**), et
- i) la charge dentaire intermédiaire (**B-6**) subie un traitement thermique de manière à terminer la
- 25 réaction entre la charge dentaire intermédiaire (**B-6**) et le composé (**G**) et ainsi d'obtenir une charge dentaire (**B**) traitée.

Selon un mode préférentiel, le traitement thermique des étapes c) et f) des procédés (**I**) et

30 (**II**) s'effectuent par un chauffage à une température inférieure ou égale à 200°C, de préférence inférieure ou égale à 160°C et encore plus préférentiellement comprise entre 100 et 165°C.

L'agent de couplage organosilicié (**F**), le composé (**G**), le dispersant (**H**) et la charge de

35 renforcement dentaire (**B**) sont tels que définis dans la composition dentaire selon l'invention.

L'invention concerne aussi une charge de renforcement susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention ainsi que son utilisation dans des compositions dentaires.

5 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition dentaire selon l'invention pour la réalisation de prothèses dentaires ou pour la restauration dentaire

10 Un autre objet de l'invention concerne une prothèse dentaire susceptible d'être obtenue par réticulation d'une composition selon l'invention.

Un dernier objet de l'invention concerne un matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu par réticulation d'une composition selon l'invention.

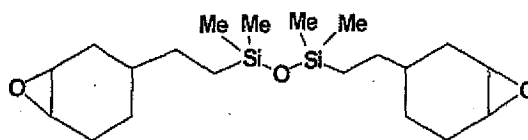
15

Les Exemples 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.

20

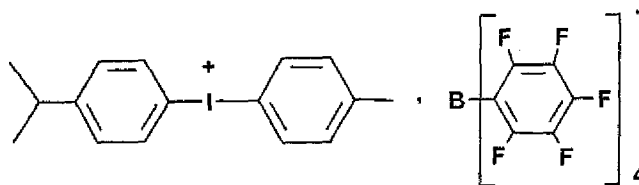
EXEMPLES

Structures :

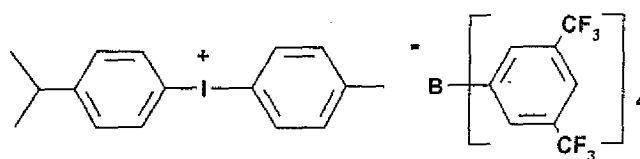


(S-1)

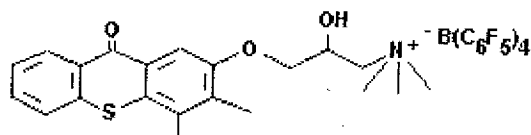
25



(P-22)

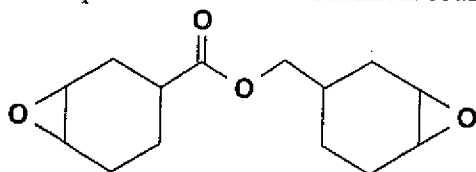


(P-29)



(PS-31)

- 5 - Composé (S-96) commercialisée par la société Dow-Chemical sous la référence UVR-6105



(S-96)

- Charge (B-i) : verre de type quartz (granulométrie = 1.5 μm , SiO_2 56% ; SrO 14% ; B_2O_3 14% ; Al_2O_3 14% ; F 2%) commercialisé par la société Schott sous la référence G018-163
- 10 Charge (B-ii) : verre de type quartz (granulométrie = 1.5 μm , SiO_2 55% ; BaO 25% ; B_2O_3 10% ; Al_2O_3 10%) commercialisé par la société Schott sous la référence GM27-884.
- Dispersant (H) : Disperbyk-164[®] (commercialisé par la société Byk).
- Dispersant (C) : Disperbyk-164[®] (commercialisé par la société Byk).

Exemple 1-1 et 1-2 Traitement d'une charge dentaire selon l'invention :**Exemple 1-1 :**

- 5 a) Dans un flacon on verse 200 g de charge (B-i), on y ajoute 200 g d'acétone puis 7,3 g de silane glycidyloxypropyltriméthoxysilane ou GLYMO. On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 microns). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge intermédiaire (B-2).
- 10 b) Dans un flacon on verse 180 g de la charge (B-2), on y ajoute 180 g d'acétone puis 31,5 g du composé (S-1) à fonction oxirane (pour l'exemple 1-2 seulement 15,8g du composé (S-1) à fonction oxirane et on ajoute aussi 15,8 g de composé (S-96)) et 0,85 g d'une solution à 60 % du dispersant (H) dans un solvant. On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 micron). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge dentaire (B-i) traitée selon l'invention.

20

Exemple 2 Traitement d'une charge dentaire selon l'invention :

- 25 a) Dans un flacon on verse 200 g de charge (B-i), on y ajoute 200 g d'acétone puis 7,3 g de silane glycidyloxypropyltriméthoxysilane ou GLYMO. On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 micron). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge intermédiaire (B-2).
- 30 b) Dans un flacon on verse 180 g de la charge (B-2), on y ajoute 180 g d'acétone puis 15,8 g du composé (S-1) à fonction oxirane et 15,8 g de composé (S-96). On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 microns). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge dentaire intermédiaire (B-5).
- 35 c) Dans un flacon on verse 160 g de la charge (B-5), on y ajoute 160 g d'acétone puis 28,1 g du composé (S-1) à fonction oxirane et 0,75 g d'une solution à 60 % du dispersant (H) dans un

solvant. On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 microns). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge dentaire (B-i) traitée selon l'invention.

Exemples 3 (Comparatif) – Traitement d'une charge selon la demande internationale WO-

A-2005121200:

- a) Dans un flacon on verse 200 g de charge (B-i), on y ajoute 200 g d'acétone puis 7,3 g de silane glycidyloxypropyltriméthoxysilane ou GLYMO. On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 microns). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge intermédiaire (B-2).
- b) Dans un flacon on verse 180 g de la charge (B-2), on y ajoute 180 g d'acétone puis 15,8 g du composé (S-1) à fonction oxirane et 15,8 g de composé (S-96). On mélange pendant deux heures sous agitation à hélice à température ambiante et sous azote. On verse l'ensemble dans un Buchner équipé d'un filtre (0,22 microns). On récupère la charge dentaire qui est ensuite broyée à l'aide mortier et d'un pilon puis tamisée sur une toile de 200 microns. La charge dentaire est ensuite séchée à l'étuve pendant 16h à 110°C. A la sortie de l'étuve, la charge est refroidie à température ambiante pendant 30 minutes. On obtient une charge dentaire traitée selon la demande internationale WO-A-2005121200.

Exemple 4 : Formulations des compositions dentaires :

On charge dans un flacon 0,09g du photosensibilisateur de formule (PS-31), on ajoute 0,13g du photosensibilisateur 9,10-dibutoxyanthracène (PS-39), 0,13g du photosensibilisateur camphorquinone (PS-34), 3,87g de photoamorceur (P-22), 195,1g de résine siloxane à fonction oxirane (S-1) enfin on ajoute 0,58g d'une solution à 60 % de dispersant (C) dans un solvant. Cette formulation est agitée à l'aide d'un barreau magnétique pendant environ 24 heures. On charge dans un mortier 7,75 g de la formulation préparée ci-dessus et on ajoute 17,25g d'une charge dentaire :

- pour la Formulation 1 (Comparatif): charge = Charge (B-i) non traitée,
- pour la Formulation 2 (Invention): charge = Charge (B-i) traitée selon l'Exemple 1-1,
- pour la Formulation 3 (Invention): charge = Charge (B-i) traitée selon l'Exemple 1-2,

- pour la Formulation 4 (Invention): charge = Charge (B-i) traitée selon l'Exemple 2,
 - pour la Formulation 5 (Comparatif): charge = Charge (B-ii) traitée selon l'Exemple 3 ; et
- on malaxe le mélange à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

- 5 Puis on suit l'évolution du taux d'époxy au cours du temps des formulations avant réticulation qui sont placées dans une étuve à 40°C (vieillissement accéléré et simulation d'un stockage longue durée). Les résultats sont consignés dans le Tableau I suivant :

Tableau I : Taux époxy (mEE = mEquivalent Epoxy) après vieillissement de x jours à 40°C

10

Nombre de jours (x) à 40°C	Formulation 1 Comparatif	Formulation 5 Comparatif	Formulation 4 Invention	Formulation 3 Invention	Fomulation 2 Invention
0	138	130	143	171	154
1	69	126	142	170	153
4		111	138	168	150
6		102	136	167	148
12			129	162	143
20			121	157	136
30			110	150	128
35			104	146	123
40			99	142	119
50				135	

On remarque que:

- la limite acceptable d'utilisation est d'environ 100 mEE, en dessous de ce seuil la formulation se présente sous une forme durcie et n'est plus utilisable en l'état,
- 15 - pour une formulation à base d'une charge non traitée (Formulation 1), le taux d'époxy mesuré chute de près de 50 % après 24 h de vieillissement accélérée à 40°C. Ceci indique que la formulation n'est pas stable car les fonctions époxy ont réagit (durcissement néfaste de la formulation) ;
- 20 - pour une formulation à base d'une charge traitée selon la demande internationale WO-A-2005121200 (Formulation 5), le taux d'époxy mesuré chute de près de 30 % après 6 jours de vieillissement accélérée à 40°C ; et
- pour les formulations selon l'invention (Formulations 2, 3 et 4), les taux d'époxy sont plus stable ce qui évite un durcissement prématuré des formulations lors d'un stockage de longue durée.

REVENDICATIONS

1 - Composition dentaire comprenant :

- 5 (1) au moins un composé (**A**) réactif par voie cationique,
(2) au moins une charge dentaire (**B**),
(3) éventuellement au moins une charge dentaire (**B'**),
(4) éventuellement au moins un dispersant (**C**) comprenant au moins un polymère ou copolymère organique ;
10 (5) au moins un photoamorceur cationique (**D**); et
(6) éventuellement au moins un photosensibilisateur (**E**),

ladite composition étant caractérisée en ce que la charge dentaire (**B**) est préalablement traitée en milieu solvant par mise en contact avec les ingrédients (a), (b) et (c) suivants:

(a) au moins un composé (**G**) qui est:

- 15 - un monomère, oligomère ou polymère organique, ou
- un monomère, oligomère ou polymère organosiloxane,

ledit composé (**G**) comprenant au moins une fonction réactive (**frC**) oxirane, oxétane, alcényle éther et/ou carbonate,

- (b) au moins un agent de couplage organosilicié (**F**) comprenant au moins une fonction
20 réactive (**frA**) directement liée à un atome de silicium susceptible de réagir avec la charge dentaire (**B**) et au moins une fonction réactive (**frB**) non directement liée à un atome de silicium susceptible de réagir avec une fonction réactive (**frC**) du composé (**G**), et

(c) au moins un dispersant (**H**) permettant de maintenir la charge dentaire (**B**) sous une forme non agglomérée pendant et/ou après le traitement en milieu solvant.

25

2- Composition dentaire selon la revendication 1 dans laquelle le dispersant (**H**) est un polymère ou copolymère organique ou un monodiester d'acide carboxylique.

30

3- Composition dentaire selon la revendication 1 dans laquelle le dispersant (**H**) est choisi parmi le groupe constitué par:

- les polymères acryliques éventuellement salifiés par un alkylammonium, les polyesters, les polyéthers, les polyuréthanes, les polyuréthanes modifiés, les polyol-polyacrylates,
35 - leurs copolymères,
- les monodiesters d'acides carboxyliques,
- les copolymères polyuréthane/acrylate éventuellement salifiés par un alkylammonium, et
- leurs mélanges.

- 4 - Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle au moins une charge dentaire **(B)** est traitée par un procédé **(I)** comprenant les étapes suivantes :
- a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire **(B)** et au moins un agent de couplage organosilicié **(F)** tel que défini selon la revendication 1;
 - 5 b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-1)**,
 - c) la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** et l'agent de couplage **(F)** et ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-2)**,
 - d) la charge dentaire intermédiaire **(B-2)** est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un
 - 10 composé **(G)** tel que défini selon la revendication 1 et en présence d'au moins un dispersant **(H)** tel que défini selon la revendication 1, 2 ou 3,
 - e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-3)**, et
 - f) la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** et le composé **(G)** et ainsi d'obtenir une
 - 15 charge dentaire **(B)** traitée.

- 5- Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle au moins une charge dentaire **(B)** est traitée par un procédé **(II)** comprenant les étapes suivantes :
- 20 a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire **(B)** et au moins un agent de couplage organosilicié **(F)** tel que défini selon la revendication 1,
 - b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-1)**,
 - c) la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire **(B-1)** et l'agent de couplage **(F)** et
 - 25 ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-2)**,
 - d) la charge dentaire intermédiaire **(B-2)** est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé **(G)** tel que défini selon la revendication 1,
 - e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-3)**, et
 - f) la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** subie un traitement thermique de manière à terminer la
 - 30 réaction entre la charge dentaire intermédiaire **(B-3)** et le composé **(G)** et ainsi d'obtenir une charge intermédiaire **(B-5)**,
 - g) la charge dentaire intermédiaire **(B-5)** est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé **(G)** tel que défini selon la revendication 1 et en présence d'au moins un dispersant **(H)** tel que défini selon la revendication 1, 2 ou 3,
 - 35 h) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire **(B-6)**, et
 - i) la charge dentaire intermédiaire **(B-6)** subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire **(B-6)** et le composé **(G)** et ainsi d'obtenir une charge dentaire **(B)** traitée.

6 - Composition dentaire selon la revendication 4 ou 5 dans laquelle les traitements thermiques des étapes c), f) et i) des procédés (I) et (II) s'effectuent par un chauffage à une température inférieure ou égale à 200°C, de préférence inférieure ou égale à 165°C et encore plus préférentiellement comprise entre 100 et 165°C.

5

7- Composition dentaire selon la revendication 1 dans laquelle :

- la fonction réactive (**frA**) directement liée à un atome de silicium de l'agent de couplage organosilicié (**F**) est une fonction alcoxy, énoxy ou hydroxy;

10 - la fonction réactive (**frB**) non directement liée à un atome de silicium de l'agent de couplage organosilicié (**F**) est une fonction oxirane, oxétane, hydroxy, acide, anhydride d'acide carboxylique ou diol; et

- la fonction réactive (**frC**) du composé (**G**) est une fonction oxirane, oxétane, alcényle éther ou carbonate.

15

8 - Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'agent de couplage organosilicié (**F**) est choisi parmi le groupe constitué par les composés suivants: le glycidyloxypropyltriméthoxysilane, le produit d'hydrolyse du glycidyloxypropyltriméthoxysilane; le glycidyloxypropyltriéthoxysilane, le produit d'hydrolyse en milieu acide du glycidyloxypropyltriéthoxysilane; le glycidyloxypropyldiméthoxyméthylsilane ou le produit d'hydrolyse, le bêta-(3,4 - époxycyclohexyl)éthyltriéthoxysilane ou le produit d'hydrolyse et le bêta-(3,4-époxycyclohexyl)éthyltriméthoxysilane ou le produit d'hydrolyse.

20
25

9 - Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé (**G**) est un oligomère silicone (**G-1**) ou un polymère silicone (**G-2**) comprenant au moins une fonction réactive (**frC**) oxirane, oxétane, alcényle éther et/ou carbonate.

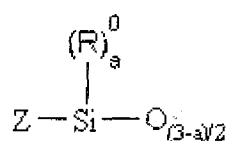
30

10 - Composition dentaire selon la revendication 9 dans laquelle l'oligomère silicone (**G-1**) ou le polymère silicone (**G-2**) comprennent :

a) au moins un motif de formule:

35

59



(M-13)

formule dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

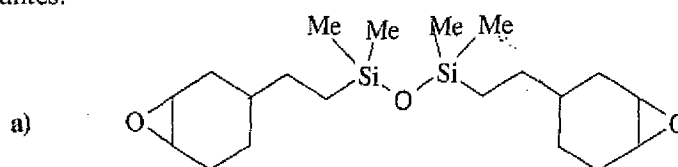
5 - R^0 , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C_1-C_6 ,

- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction oxirane, alcénylether, oxétane et/ou carbonaté, et

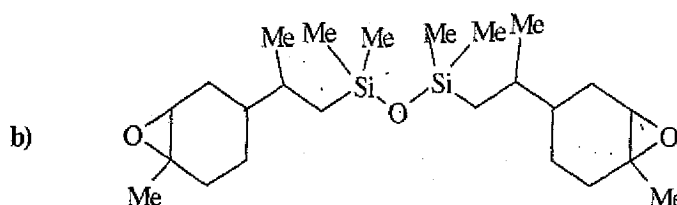
b) au moins deux atomes de silicium.

10

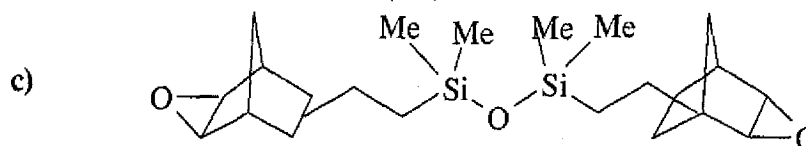
11 – Composition dentaire selon la revendication 10 dans laquelle l'oligomère silicone (G-1) ou le polymère silicone (G-2) sont choisis parmi le groupe constitué par les composés de formules (S-1) à (S-15) suivantes:



(S-1)

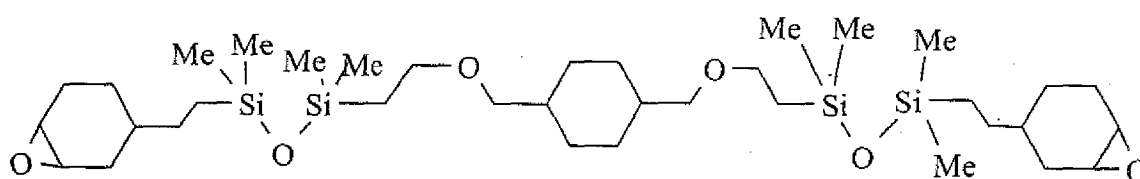


(S-2)



(S-3)

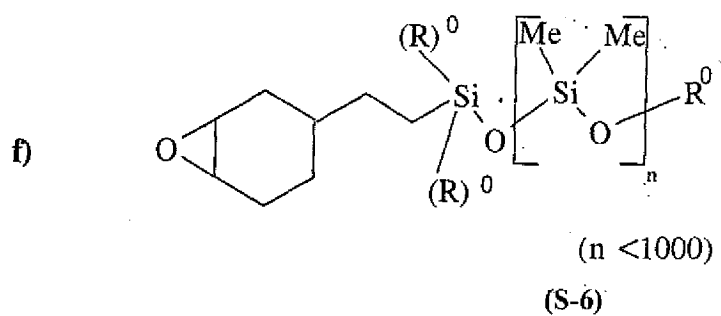
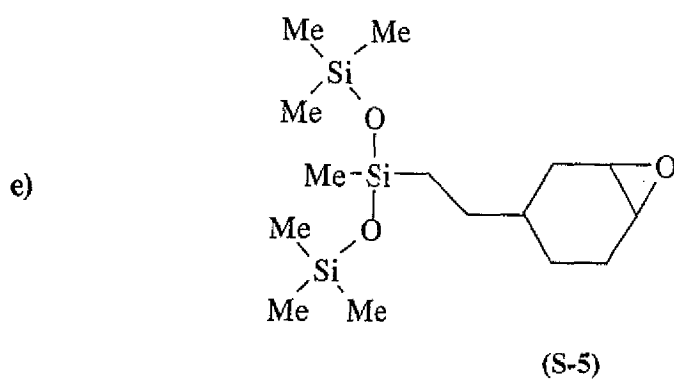
d)



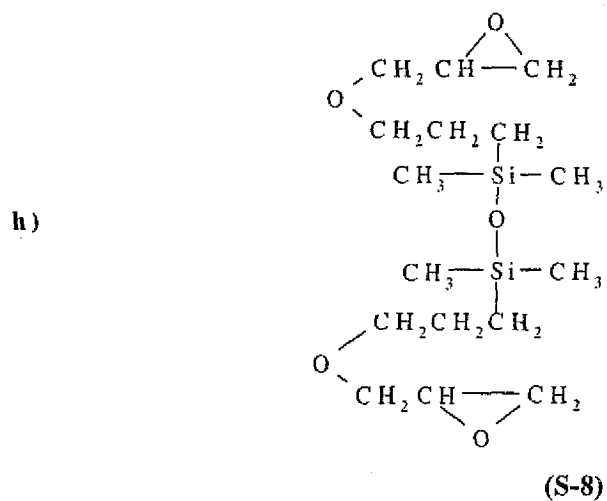
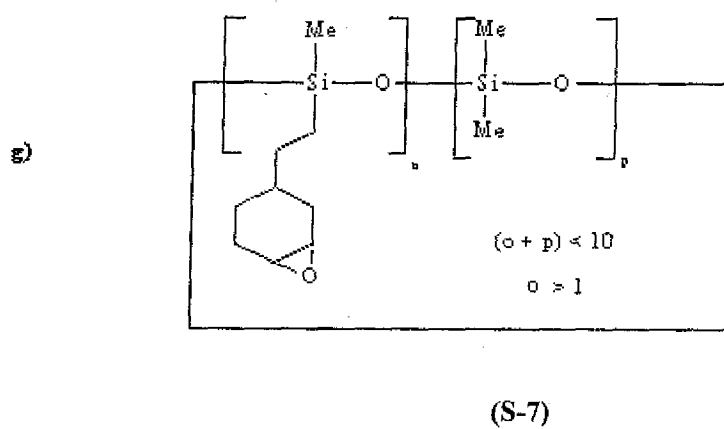
(S-4)

20

60



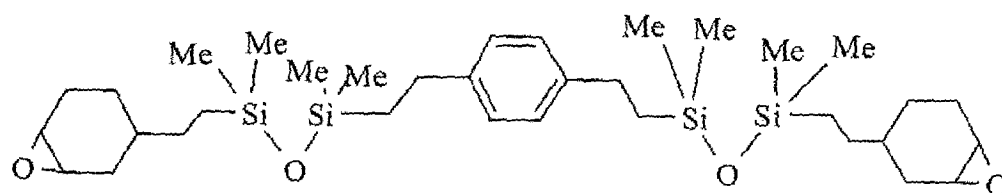
5



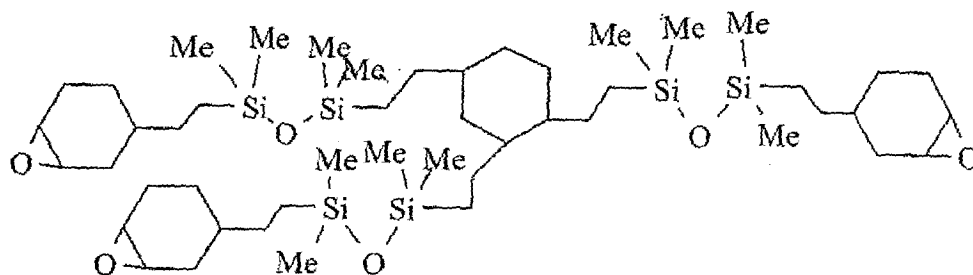
10

61

f)



(S-9)

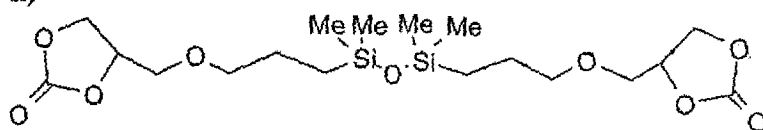


(S-10)

j)

5

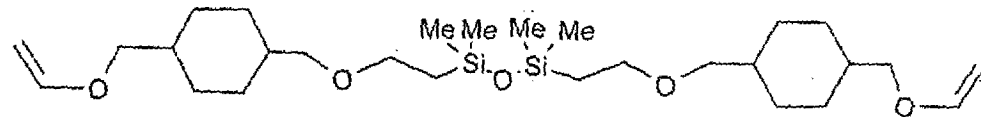
k)



(S-11)

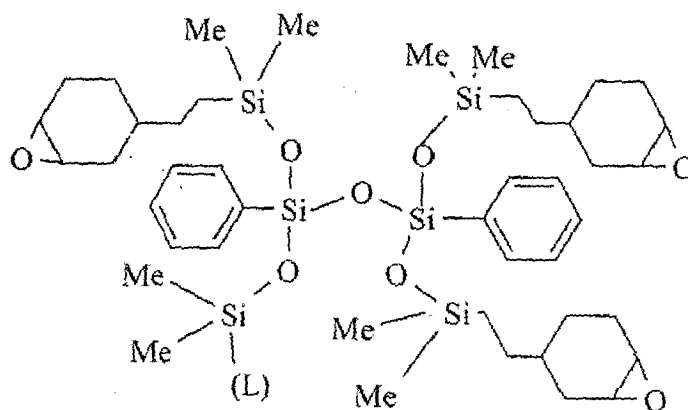
l)

10



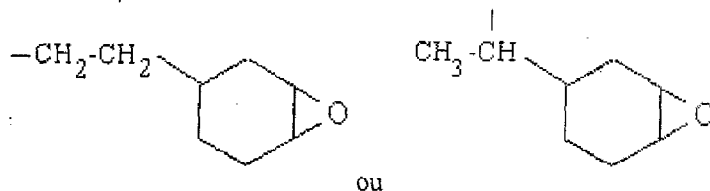
(S-12)

m)

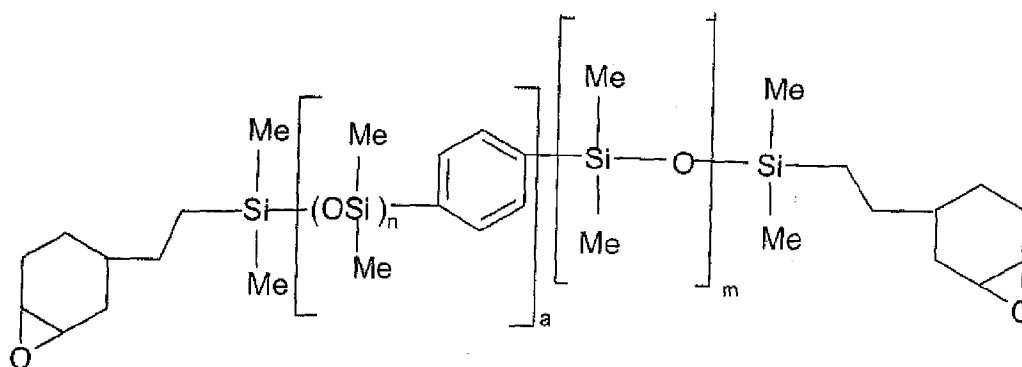


(S-13)

L= H ; OH ; Me ; phényle ; alkyle en C₁-C₁₂ ; cycloalkyle en C₁-C₆ ou les groupements suivants:



n)

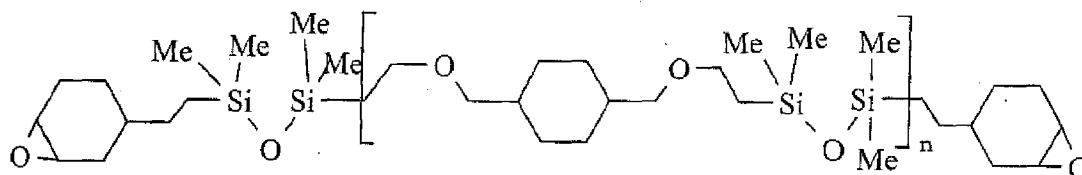


5

(S-14)

avec $n < 100$; $a < 100$ et $m < 100$

o)



10 avec $n < 100$

(S-15)

formules dans lesquelles R° ou R₀ , identiques ou différents, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, de préférence un alkyle inférieure en C₁-C₆.

15

12- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le photoamorceur cationique (D) est choisi parmi le groupe constitué par les composés suivants :

(P-16) : $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;

(P-17) : $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;

20 (P-18) : $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O- C}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;

(P-19) : $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O- C}_6\text{H}_4\text{-I- C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;

(P-20) : $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S- C}_6\text{H}_4\text{-O- C}_8\text{H}_{17}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$;

- (P-21) : $[(C_{12}H_{25}-C_6H_4)_2I]^+$, $[B(C_6F_5)_4]^-$;
 (P-22) : $[CH_3-C_6H_4-I-C_6H_4-CH(CH_3)_2]^+$, $[B(C_6F_5)_4]^-$;
 (P-23) : ($\eta 5$ - cyclopentadiényle) ($\eta 6$ - toluène) Fe^- , $[B(C_6F_5)_4]^-$;
 (P-24) : ($\eta 5$ - cyclopentadiényle) ($\eta 6$ - methyl-1-naphtalène) Fe^- , $[B(C_6F_5)_4]^-$;
 5 (P-25) : ($\eta 5$ - cyclopentadiényle) ($\eta 6$ - cumène) Fe^+ , $[B(C_6F_5)_4]^-$;
 (P-26) : $[(C_{12}H_{25}-C_6H_4)_2I]^+$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)]^-$;
 (P-27) : $[CH_3-C_6H_4-I-C_6H_4-CH_2CH(CH_3)_2]^+$, $[B(C_6F_5)_4]^-$;
 (P-28) : $[CH_3-C_6H_4-I-C_6H_4-CH_2CH(CH_3)_2]^+$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$; et
 (P-29) : $[CH_3-C_6H_4-I-C_6H_4-CH(CH_3)_2]^+$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$.
 10
- 13 - Composition dentaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le photoamorceur cationique (D) est un sel d'iodonium.
- 15
- 14- Composition dentaire selon la revendication 1 dans laquelle le photosensibilisateur (E) comprend dans sa structure un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.
- 20
- 15 - Composition dentaire selon la revendication 1 dans laquelle le photosensibilisateur (E) est choisi parmi le groupe constitué par les composés de la classe des anthracènes, thioxanthonés, camphorquinones, et phénanthrènequinone ainsi que leurs mélanges.
- 25
- 16 - Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge dentaire (B) est un verre minéral ou une silice de combustion.
- 17 - Procédé pour traiter une charge dentaire (B) comprenant les étapes suivantes :
- 30 a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire (B) et au moins un agent de couplage organosilicié (F) tel que défini selon la revendication 1,
 b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (B-1),
 c) la charge dentaire intermédiaire (B-1) subit un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire (B-1) et l'agent de couplage (F) et
 35 ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire (B-2),
 d) la charge dentaire intermédiaire (B-2) est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé (G) tel que défini selon la revendication 1 et en présence d'au moins un dispersant (H) tel que défini selon la revendication 1, 2 ou 3,

e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-3**), et
f) la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) et le composé (**G**) et ainsi d'obtenir une charge dentaire (**B**) traitée.

5

18 - Procédé pour traiter une charge dentaire (**B**) comprenant les étapes suivantes :

- a) on mélange en milieu solvant la charge dentaire (**B**) et au moins un agent de couplage organosilicié (**F**) tel que défini selon la revendication 1,
- 10 b) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-1**),
c) la charge dentaire intermédiaire (**B-1**) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction de couplage entre la charge dentaire intermédiaire (**B-1**) et l'agent de couplage (**F**) et ainsi d'obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-2**),
d) la charge dentaire intermédiaire (**B-2**) est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un
- 15 composé (**G**) tel que défini selon la revendication 1,
e) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-3**), et
f) la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) subie un traitement thermique de manière à terminer la réaction entre la charge dentaire intermédiaire (**B-3**) et le composé (**G**) et ainsi d'obtenir une charge intermédiaire (**B-5**),
- 20 g) la charge dentaire intermédiaire (**B-5**) est ensuite mélangée en milieu solvant avec au moins un composé (**G**) tel que défini selon la revendication 1 et en présence d'au moins un dispersant (**H**) tel que défini selon la revendication 1, 2 ou 3,
h) on élimine le solvant par filtration pour obtenir une charge dentaire intermédiaire (**B-6**), et
i) la charge dentaire intermédiaire (**B-6**) subie un traitement thermique de manière à terminer la
- 25 réaction entre la charge dentaire intermédiaire (**B-6**) et le composé (**G**) et ainsi d'obtenir une charge dentaire (**B**) traitée.

19 - Charge dentaire susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 17 ou 18.

30

20 - Utilisation d'une charge dentaire selon la revendication 19 dans des compositions dentaires.

35 21 - Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour la réalisation de prothèses dentaires ou pour la restauration dentaire.

22- Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue par réticulation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

- 5 **23 -**Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu par réticulation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.