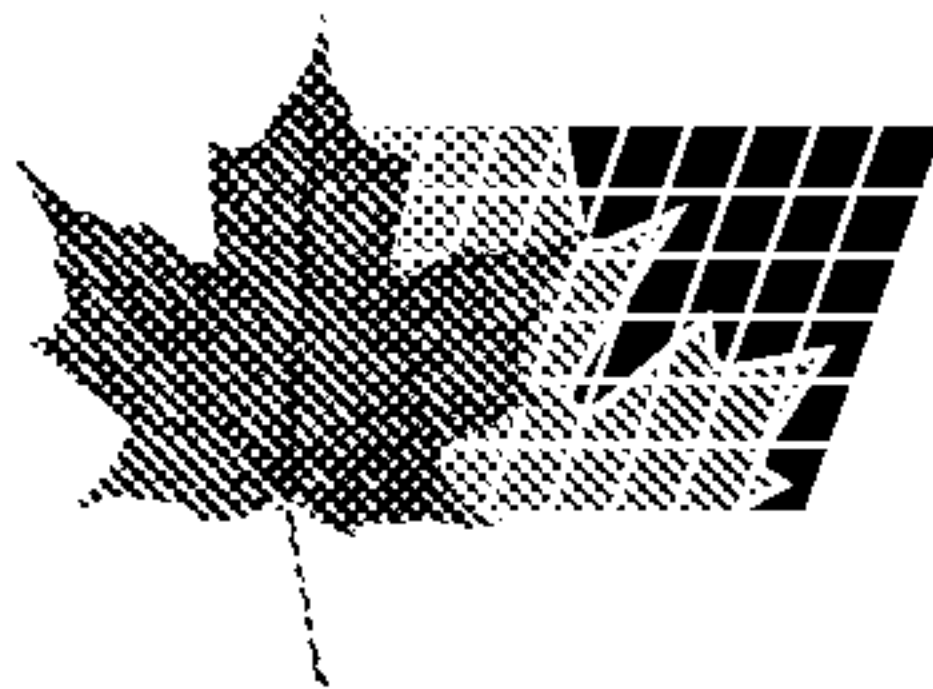




(72) FRANCES, JEAN-MARC, FR

(71) RHODIA CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.⁷ A61K 6/093

(30) 1998/10/02 (98/12375) FR

(54) **COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE
RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE**

(54) **DENTAL COMPOSITION BASED ON SILICONE
CROSSLINKABLE BY CATION PROCESS**

(57) Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. La composition dentaire comprend (1) une silicone réticulable et/ou polymérisable par voie cationique, (2) une quantité efficace d'au moins un amorceur de type borate d'onium, (3) au moins un photosensibilisateur, et (4) une charge dentaire présente dans la composition dans une proportion d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition. Ces compositions dentaires sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K 6/093	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/19967 (43) Date de publication internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02345 (22) Date de dépôt international: 1er octobre 1999 (01.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/12375 2 octobre 1998 (02.10.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): FRANCES, Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: DENTAL COMPOSITION BASED ON SILICONE CROSSLINKABLE BY CATION PROCESS (54) Titre: COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE (57) Abstract The invention concerns dental compositions. Said composition comprises (1) a silicone crosslinkable and/or polymerisable by cation process; (2) an efficient amount of at least an initiator such as onium borate; (3) at least a photosensitizer; and (4) a dental filler present in the composition in a proportion of at least 10 wt. % relative to the composition total weight. Said dental compositions are useful for making dental prostheses or for dental restoration. (57) Abrégé Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. La composition dentaire comprend (1) une silicone réticulable et/ou polymérisable par voie cationique, (2) une quantité efficace d'au moins un amorceur de type borate d'onium, (3) au moins un photosensibilisateur, et (4) une charge dentaire présente dans la composition dans une proportion d'au moins 10 % en poids par rapport au poids total de la composition. Ces compositions dentaires sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.		

COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE

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

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

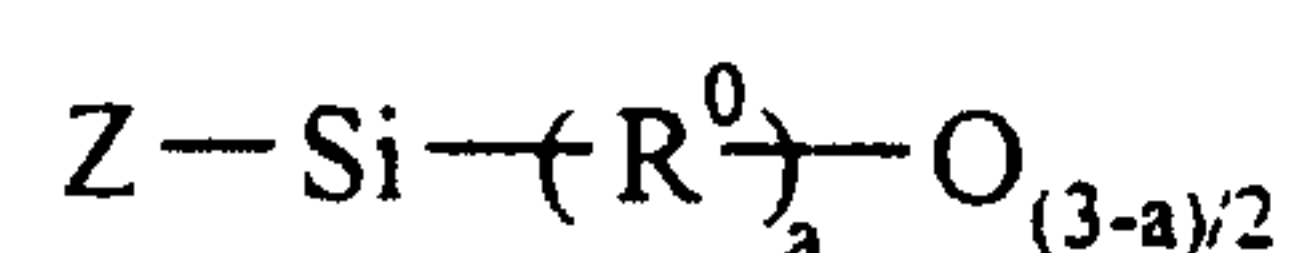
En outre, ces produits présentent l'inconvénient majeur d'engendrer un retrait volumique important lors de leur polymérisation: ce qui rend leur utilisation complexe et difficile pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration
 15 dentaire. On observe notamment des problèmes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

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

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

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

30 • au moins un motif de formule (FS) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
 - R⁰, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C₁-C₆,
 - Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcényl ether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et de préférence Z étant un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane,
 - et au moins deux atomes de silicium,
- 5
- 10 (2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate,
- (3) au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.
- 15 (4) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon une première variante avantageuse de la présente invention, la composition dentaire est polymérisable et/ou réticulable sous activation par voie thermique et/ou par voie photochimique.

- 20 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 supérieur 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
- 25 environnement oral.

Le polymère ou oligomère silicone (1) présente l'avantage par rapport à des résines organiques réticulant par voie cationique d'être transparente à la lumière UV-visible et donc son utilisation permet d'obtenir des matériaux très épais et dont la photoréticulation s'effectue en peu de temps.

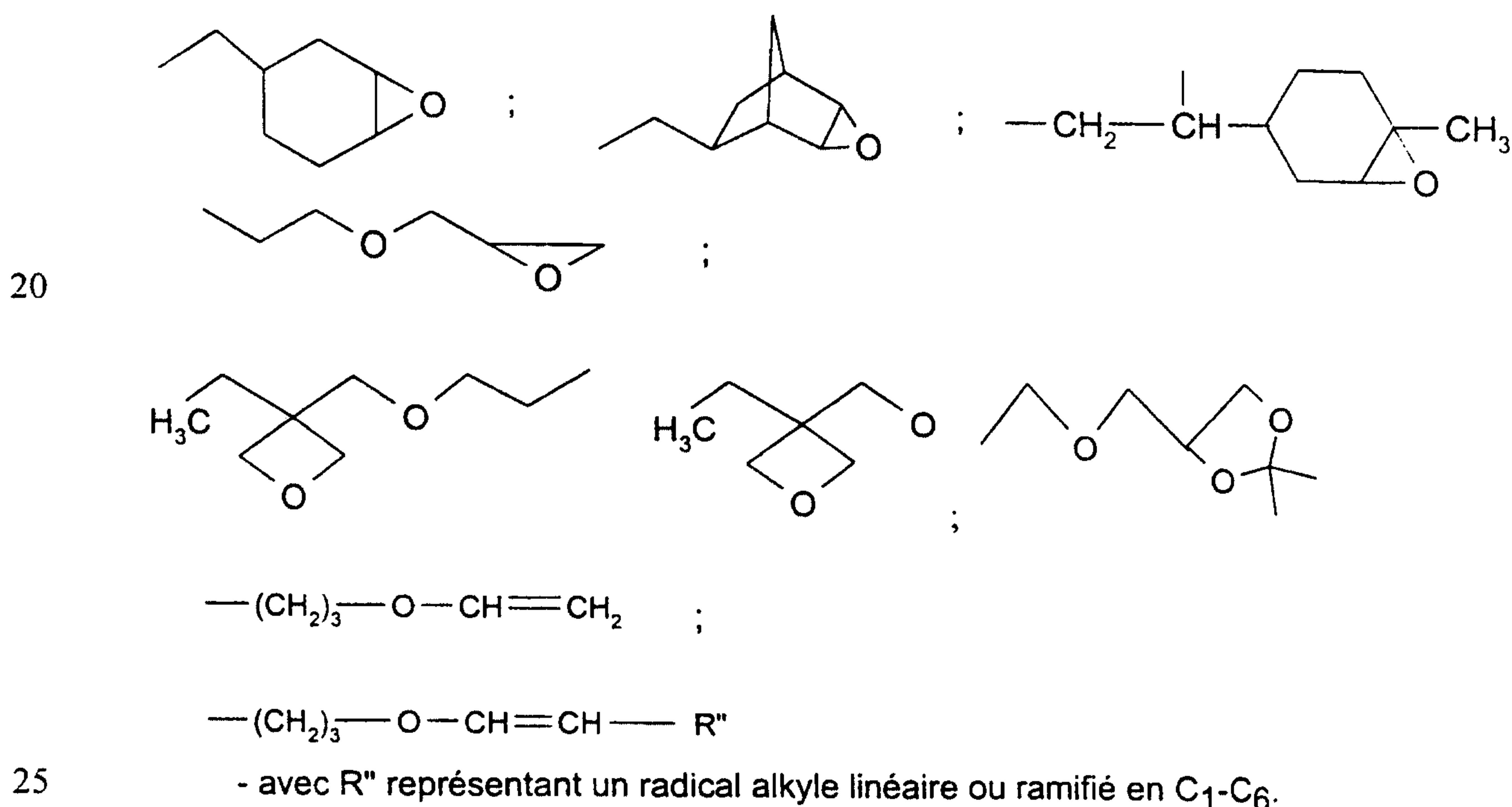
Les fonctions réactives Z du polymère ou oligomère silicone (1) peuvent être très variées. Toutefois, des compositions dentaires particulièrement intéressantes sont obtenues lorsque l'oligomère ou polymère silicone (1) comprend au moins un motif (FS) dans lequel Z représente un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction
 5 réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.

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

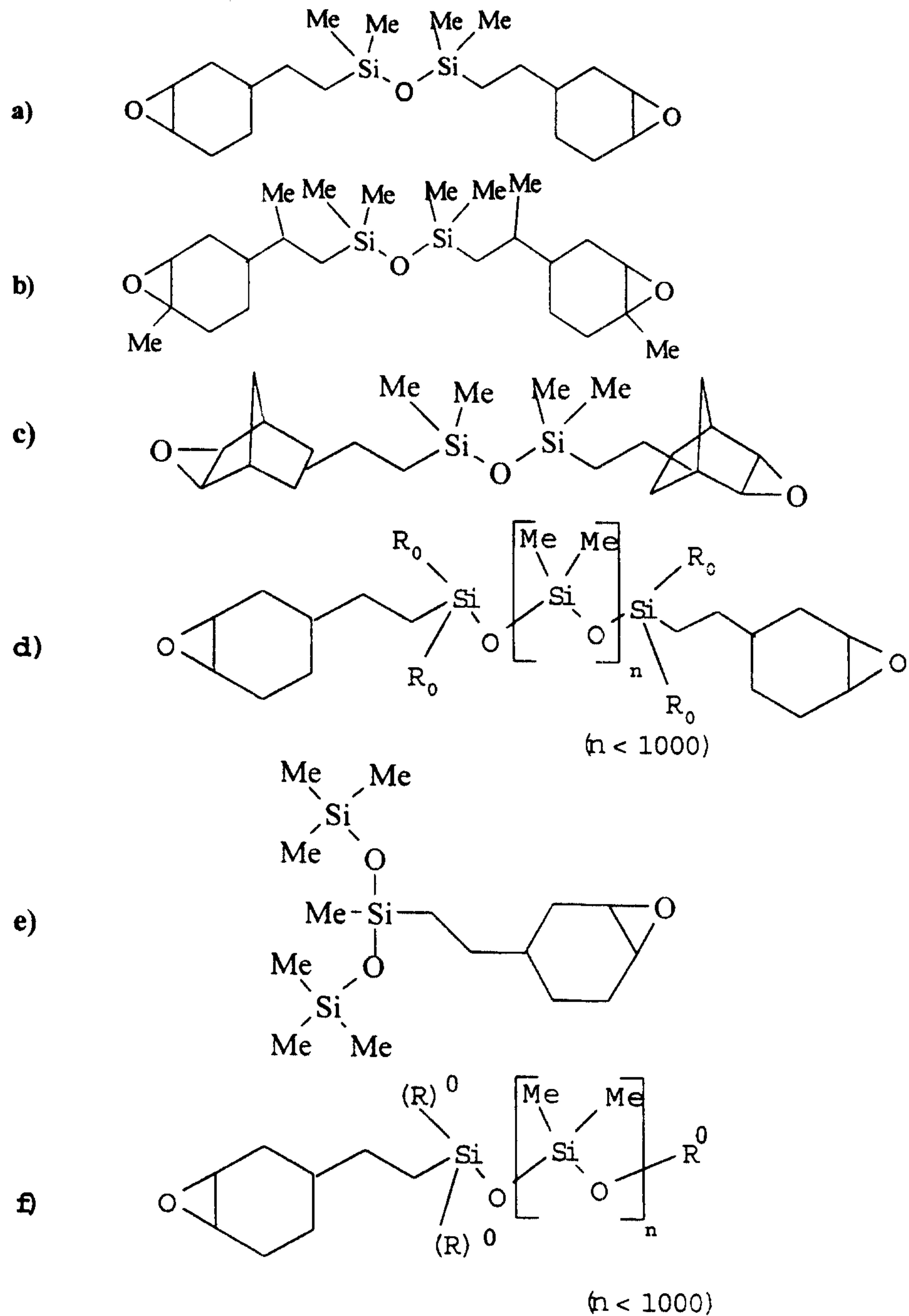
- (i) soit comporter uniquement ce(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) Z1,
 10 (ii) ou soit comporter d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.

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

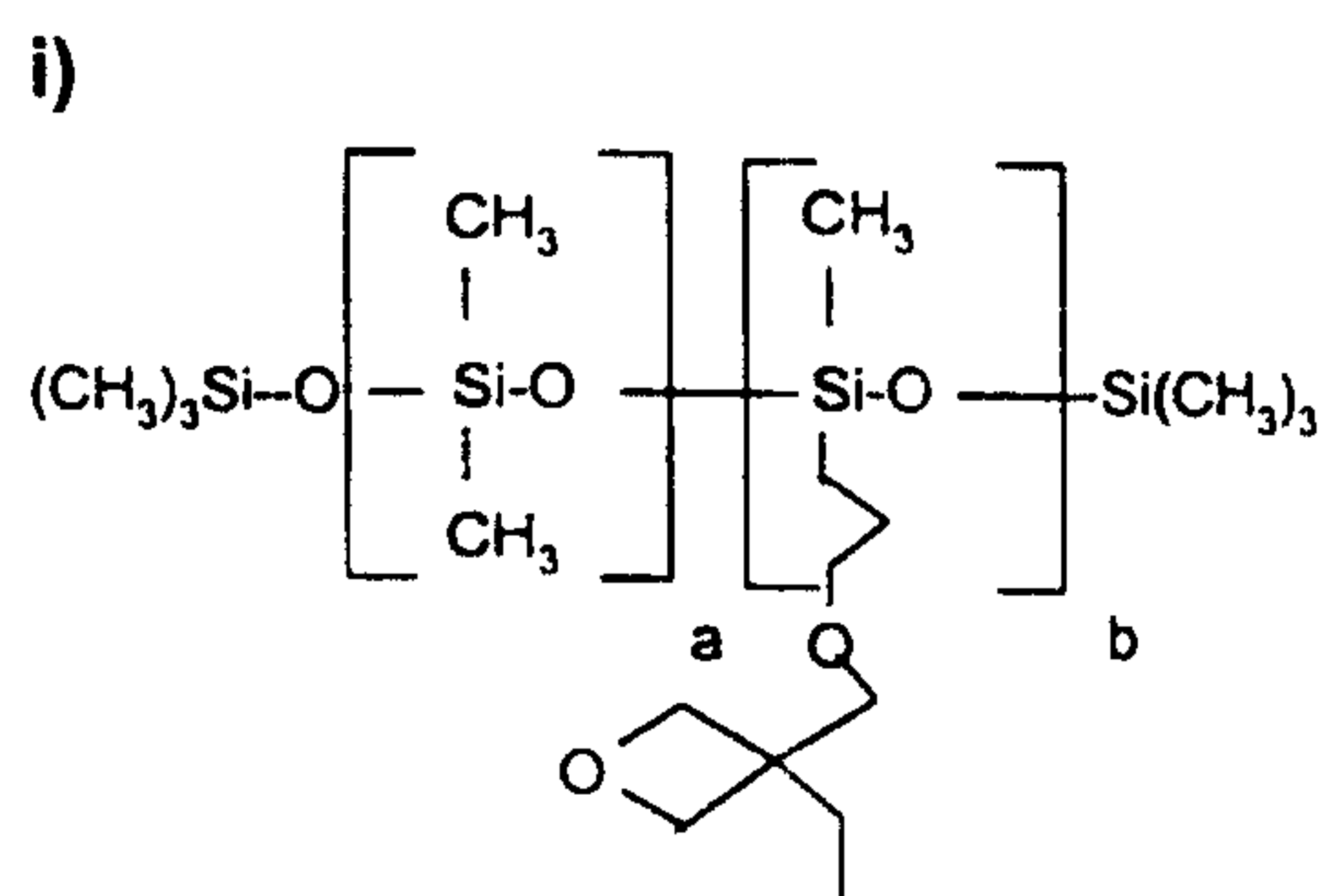
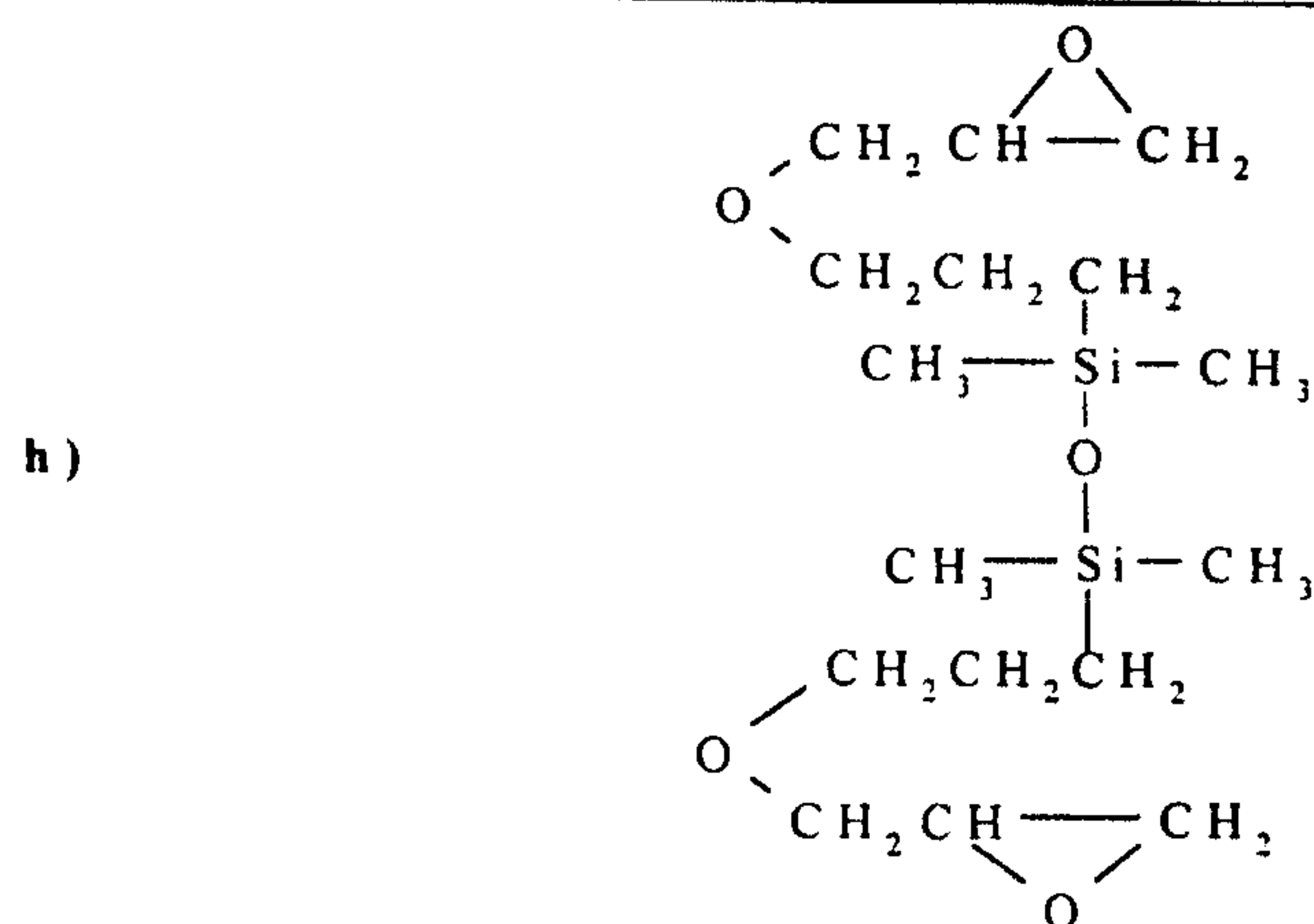
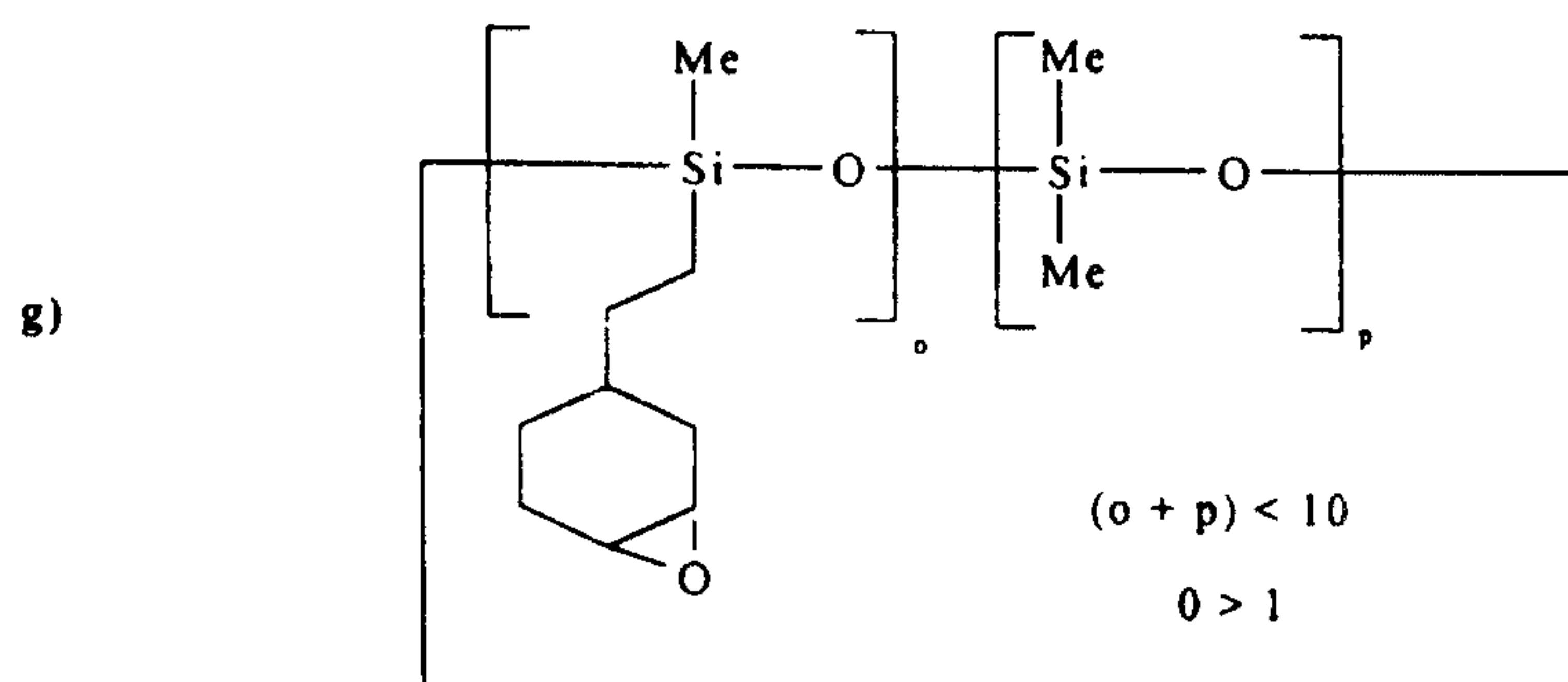
A titre d'exemples de fonctions réactives Z, celles ci peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :



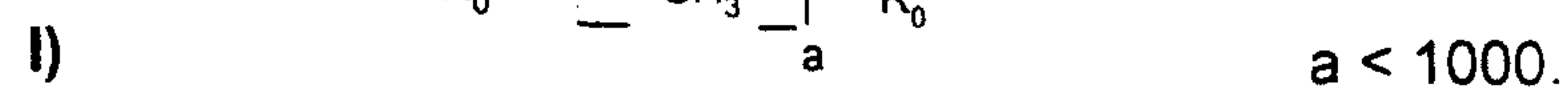
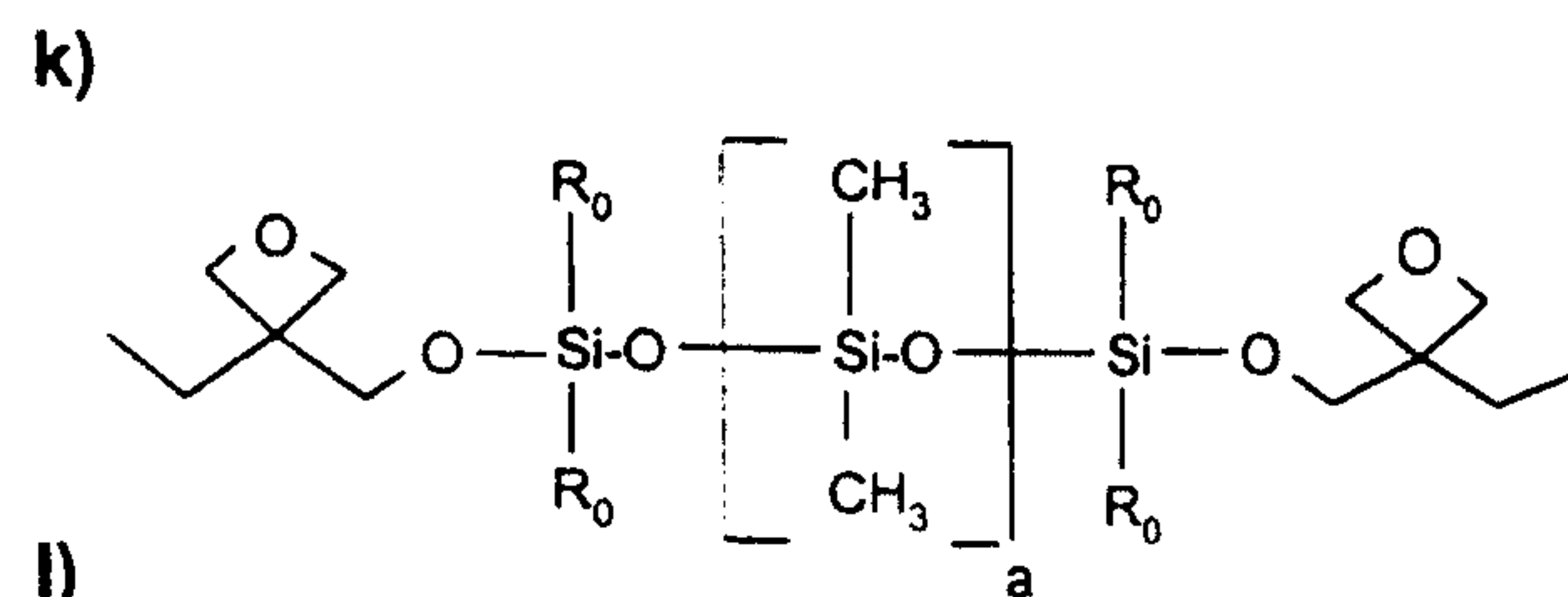
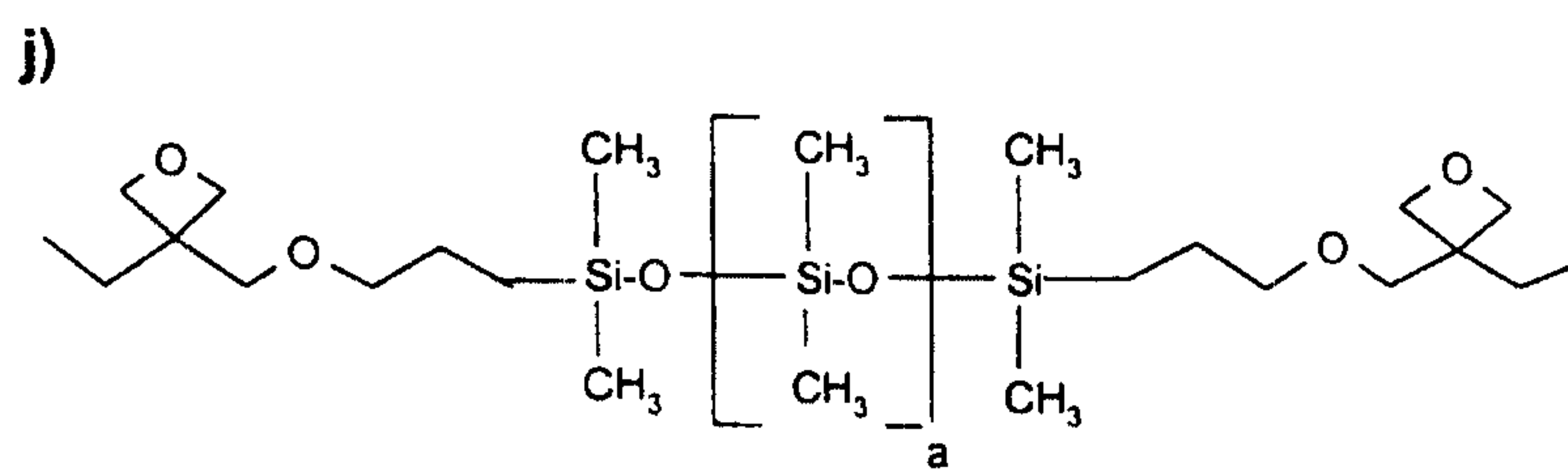
Selon une deuxième variante avantageuse de la présente invention, le polymère ou oligomère silicone est constitué par au moins une silicone de formule moyenne suivante :

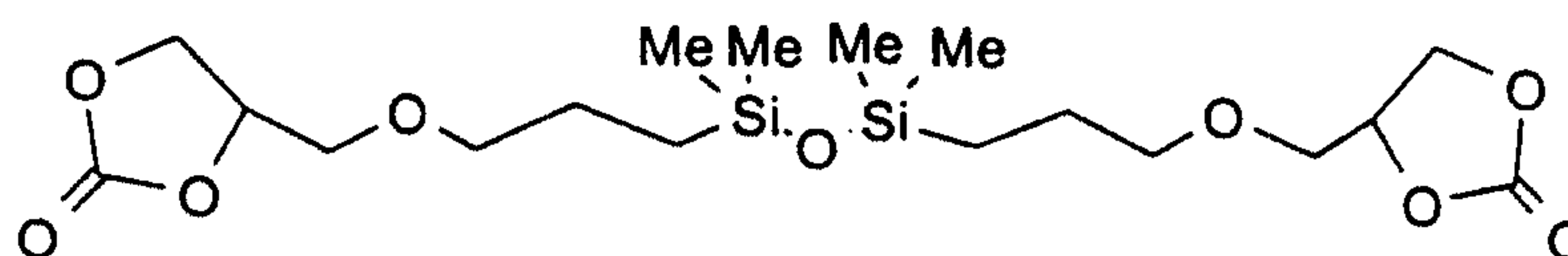


- 5 -

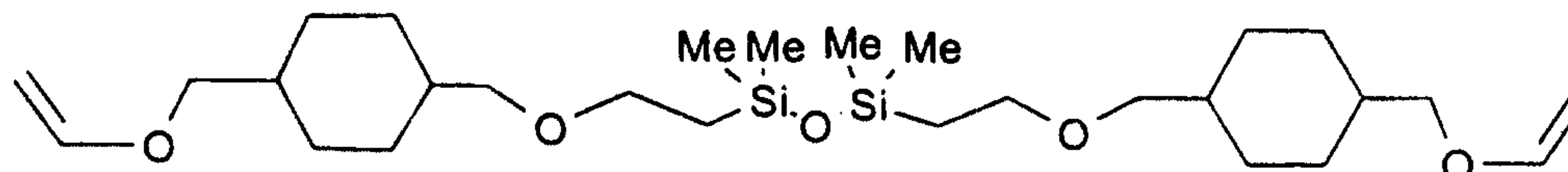


5

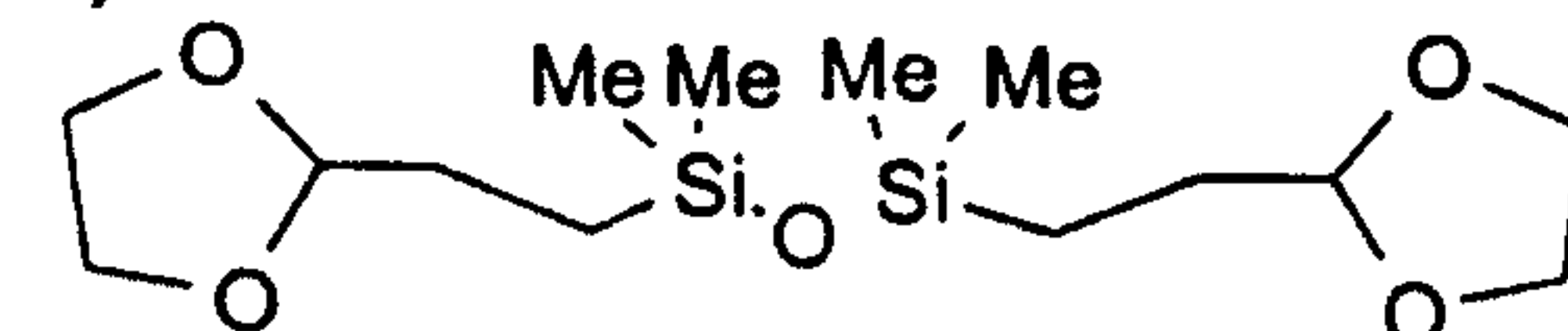




m)



n)



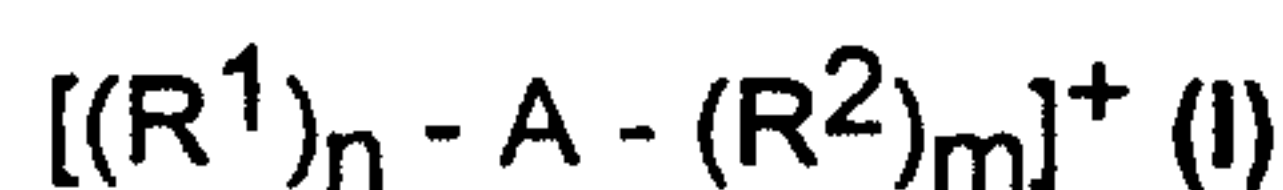
5

Les photoamorceurs cationiques sont choisis parmi les borates d'onium (pris à eux 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],

L'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(1) les sels d'onium de formule (I) :

15



formule dans laquelle :

20

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,
- R¹ représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C₆-C₂₀, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,
- R² représente R¹ ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ; lesdits radicaux R¹ et R² étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C₁-C₂₅, alkyle en C₁-C₂₅, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

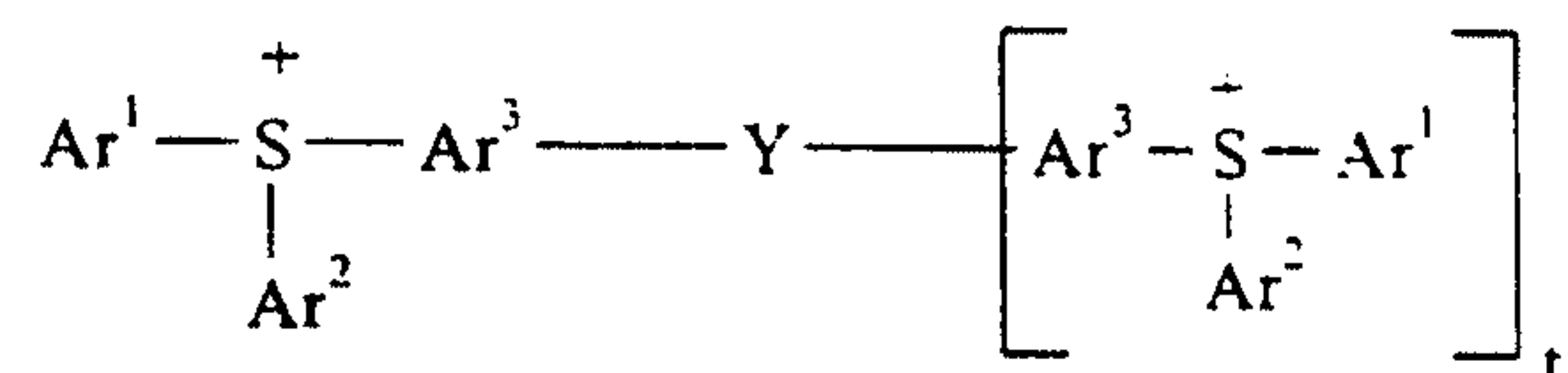
25

30

(2) les sels d'oxoisothiochromanium décrits dans la demande de brevet WO 90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de 2-dodécyl-4-oxoisothio-chromanium,

(3) les sels de sulfonium dans lesquels l'entité cationique comprend :

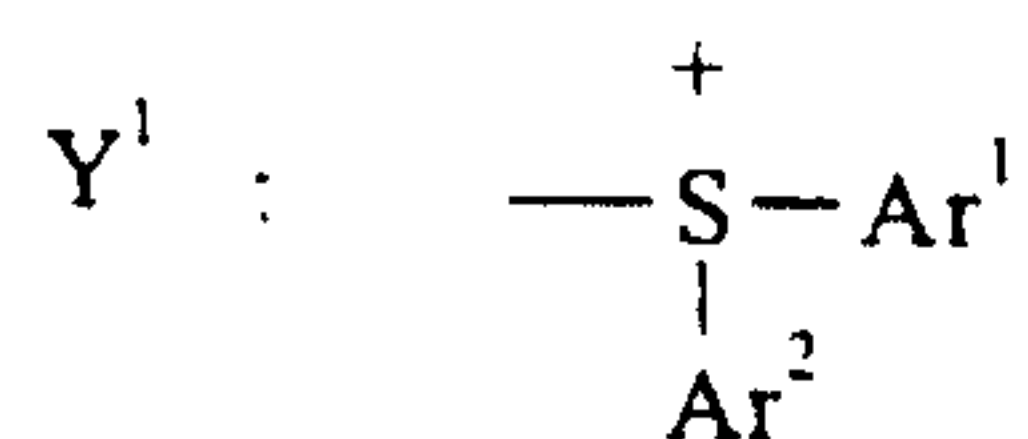
- 3₁ au moins une espèce polysulfonium de formule (II.1) :



dans laquelle :

- les symboles Ar¹, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁-C₆, et un groupement de formule -Y⁴-Ar² où les symboles Y⁴ et Ar² ont les significations données juste ci-après,
- les symboles Ar², identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆,
- les symboles Ar³, identiques ou différents, représentent chacun un radical divalent phénylène ou naphtylène, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆,
- t est un nombre entier égal à 0 ou 1, avec les conditions supplémentaires selon lesquelles :

+ quand t = 0, le symbole Y est alors un radical monovalent Y¹ représentant le groupement de formule :

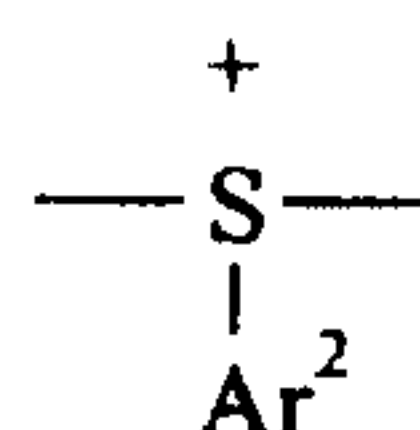


où les symboles Ar¹ et Ar² possèdent les significations données ci avant,

+ quand t = 1 :

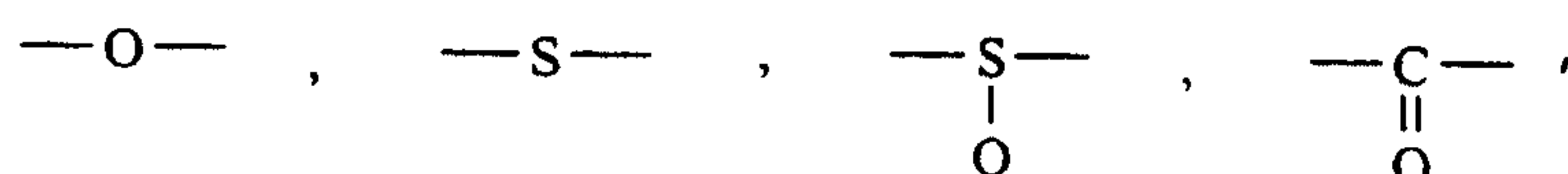
⊛ d'une part, le symbole Y est alors un radical divalent ayant les significations Y² à Y⁴ suivantes :

- Y² : un groupement de formule :



5 où le symbole Ar² possède les significations données ci avant,

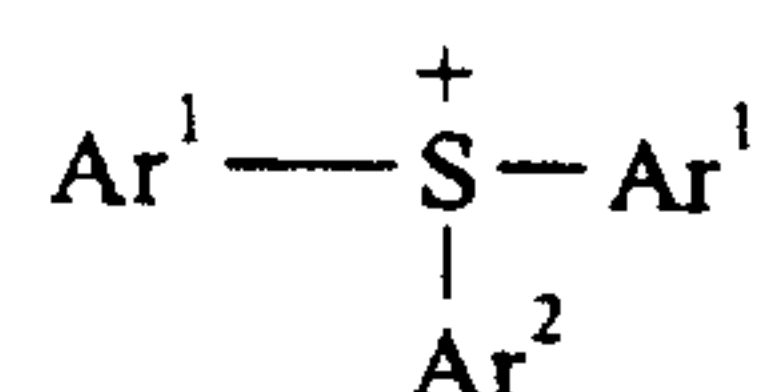
- Y³ : un lien valentiel simple,
- Y⁴ : un reste divalent choisi parmi :



10 un reste alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, et un reste de formule $\text{---Si(CH}_3)_2\text{O---}$,

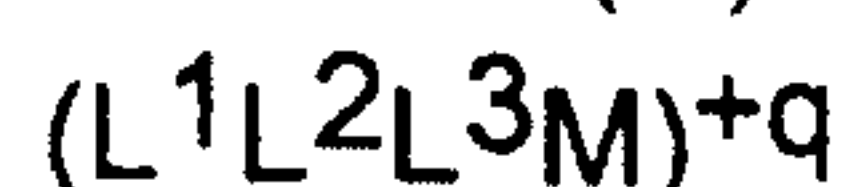
15 ⊛ d'autre part, dans le cas uniquement où le symbole Y représente Y³ ou Y⁴, les radicaux Ar¹ et Ar² (terminaux) possèdent, outre les significations données ci avant, la possibilité d'être reliés entre eux par le reste Y' consistant dans Y¹ un lien valentiel simple ou dans Y² un reste divalent choisi parmi les restes cités à propos de la définition de Y⁴, qui est installé entre les atomes de carbone, se faisant face, situés sur chaque cycle aromatique en position ortho par rapport à l'atome de carbone directement relié au cation S⁺ ;

20 • 3₂ et/ou au moins une espèce monosulfonium possédant un seul centre cationique S⁺ par mole de cation et consistant dans la plupart des cas dans des espèces de formule (II.2) :



25 dans laquelle Ar¹ et Ar² ont les significations données ci avant à propos de la formule (III.1), incluant la possibilité de relier directement entre eux un seul des radicaux Ar¹ à Ar² selon la manière indiquée ci avant à propos de la définition de la condition supplémentaire en vigueur quand t = 1 dans la formule (II), faisant appel au reste Y' ;

(4) les sels organométalliques de formule (III) :



formule dans laquelle :

30 • M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,

- 5

• L^1 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 électrons π ;
- 10

• L^2 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 ;
- 15

• L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

L'entité anionique borate a pour formule $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$ dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec $a + b = 4$,
- 20

- les symboles X représentent :

 - * un atome d'halogène (chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3,
 - * une fonction OH avec $a = 0$ à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

 - 25

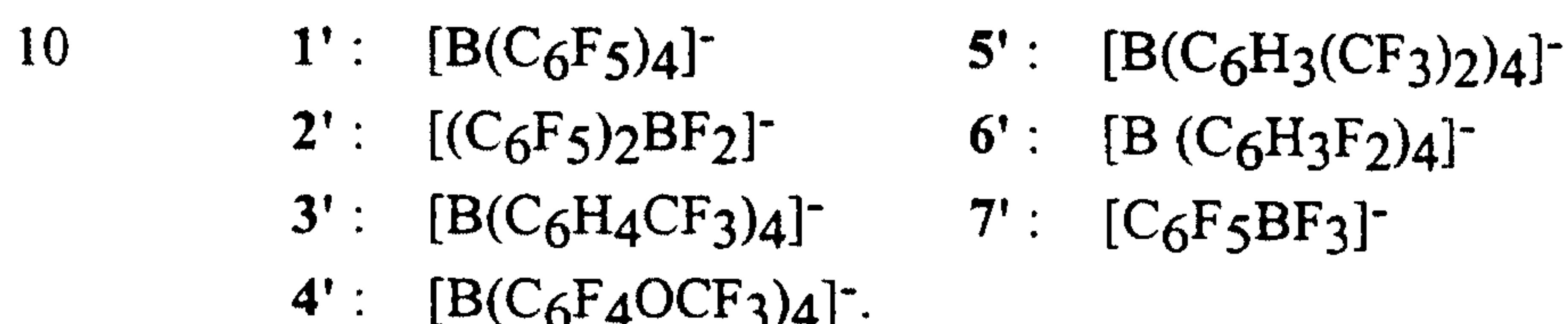
▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
 - 30

▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
 - ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome

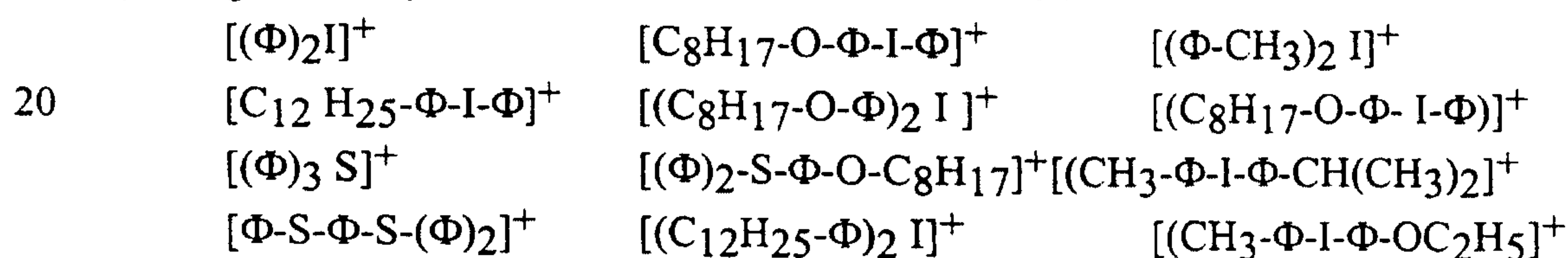
d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN , quelle que soit l'entité cationique.

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.

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



15 Selon une deuxième variante préférée de l'invention, les sels d'onium (1) 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 Selon une troisième variante préférée, les sels organométalliques (4) 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 :

- . le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle}) (\eta^6\text{-toluène}) \text{Fe}^+$,
- . le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle}) (\eta^6\text{-méthyl-1-naphtalène}) \text{Fe}^+$,
- 30 . le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle}) (\eta^6\text{-cumène}) \text{Fe}^+$,
- . le bis $(\eta^6\text{-mesitylène}) \text{Fe}^+$,
- . le bis $(\eta^6\text{-benzène}) \text{Cr}^+$.

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

- $[(\Phi)_2 I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2 I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(\Phi)_3 S]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $[(\Phi)_2 S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+, [B(C_6H_4CF_3)_4]^-$ $[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2 I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
5 $[(\Phi)_3 S]^+, [B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$ $[(\Phi-CH_3)_2 I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $[(\Phi-CH_3)_2 I]^+, [B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$ $[CH_3-\Phi-I-\Phi-CH(CH_3)_2]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{toluène}) Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{méthyl-1-naphtalène}) Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
 $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{cumène}) Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$

10

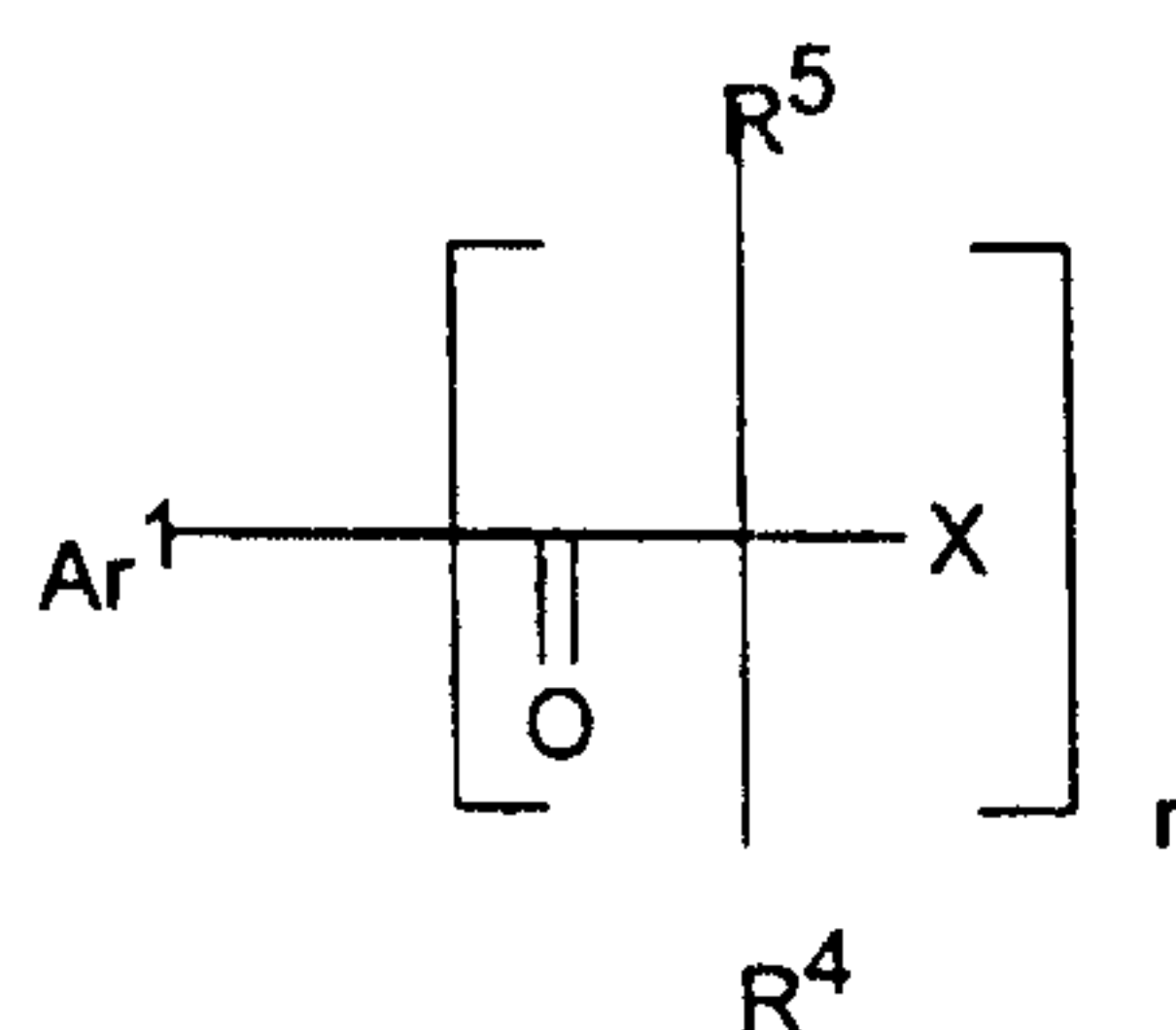
Comme autre référence littéraire pour définir les borates d'onium (1) et (2) et les borates de sels organométalliques (4), on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et 0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

- 15 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, e. g. :

- ceux commercialisés par Union-Carbide (photoamorceur 6990 et 6974 triarylsulfonium hexafluoro-phosphate et hexafluoroantimonate),
 20 - les sels d'iodonium hexafluorophosphate ou hexafluoro-antimonate,
 - 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
 25 l'une des formule (IV) à (XXII) suivantes :



• formule (IV)

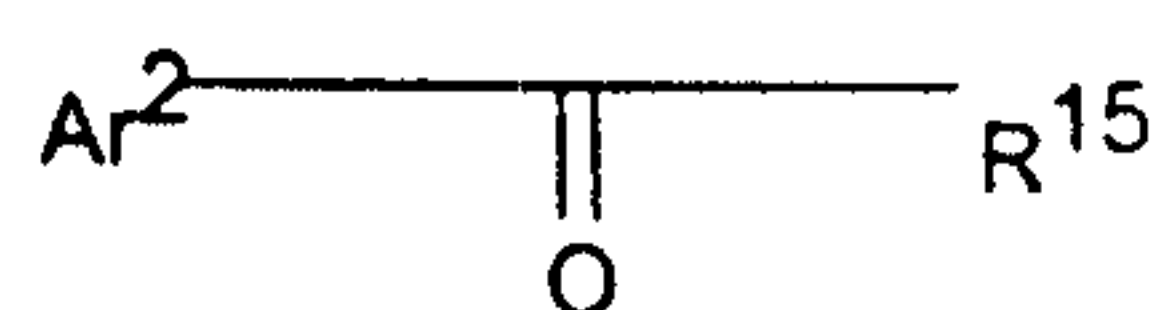
dans laquelle :

- lorsque $n = 1$, Ar^1 représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle 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 C₁-C₁₂, -CF₃, -OR⁶, -OPhényle, -SR⁶, -SPhényle, -SO₂Phényle, -COOR⁶, -O-(CH₂-CH=CH₂), -O(CH₂H₄-O)_m-H, -O(C₃H₆O)_m-H, m étant compris entre 1 et 100,
- 5 - lorsque n = 2, Ar₁ représente un radical arylène en C₆-C₁₂ ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente -O-, -S-, -SO₂- ou -CH₂-,
- X représente un groupe -OR⁷ ou -OSiR⁸(R⁹)₂ ou forme, avec R⁴, un groupe -O-CH(R¹⁰)-,
- 10 - R₄ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈ non substitué ou porteur d'un groupe -OH, -OR⁶, acyloxy en C₂-C₈, -CF₃, ou -CN, un radical alcényle en C₃ ou C₄, un radical aryle en C₆ à C₁₈, un radical phénylalkyle en C₇ à C₉,
- R⁵ a l'une des significations données pour R⁴ ou représente un radical -CH₂CH₂R¹¹, ou encore forme avec R⁴, un radical alkylène en C₂-C₈ ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C₃-C₉,
- 15 - R⁶ représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R⁷ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂, un radical alkyle en C₂-C₆ porteur d'un groupe -OH, -OR⁶ ou -CN, un radical alcényle en C₃-C₆, un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- 20 - R⁸ et R⁹ sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle,
- 25 - R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ou un radical phényle,
- R¹¹ représente un radical -CONH₂, -CONHR⁶, -CON(R⁶)₂, -P(O)(OR⁶)₂ ou pyridyle-2 ;

30

• formule (V)



dans laquelle :

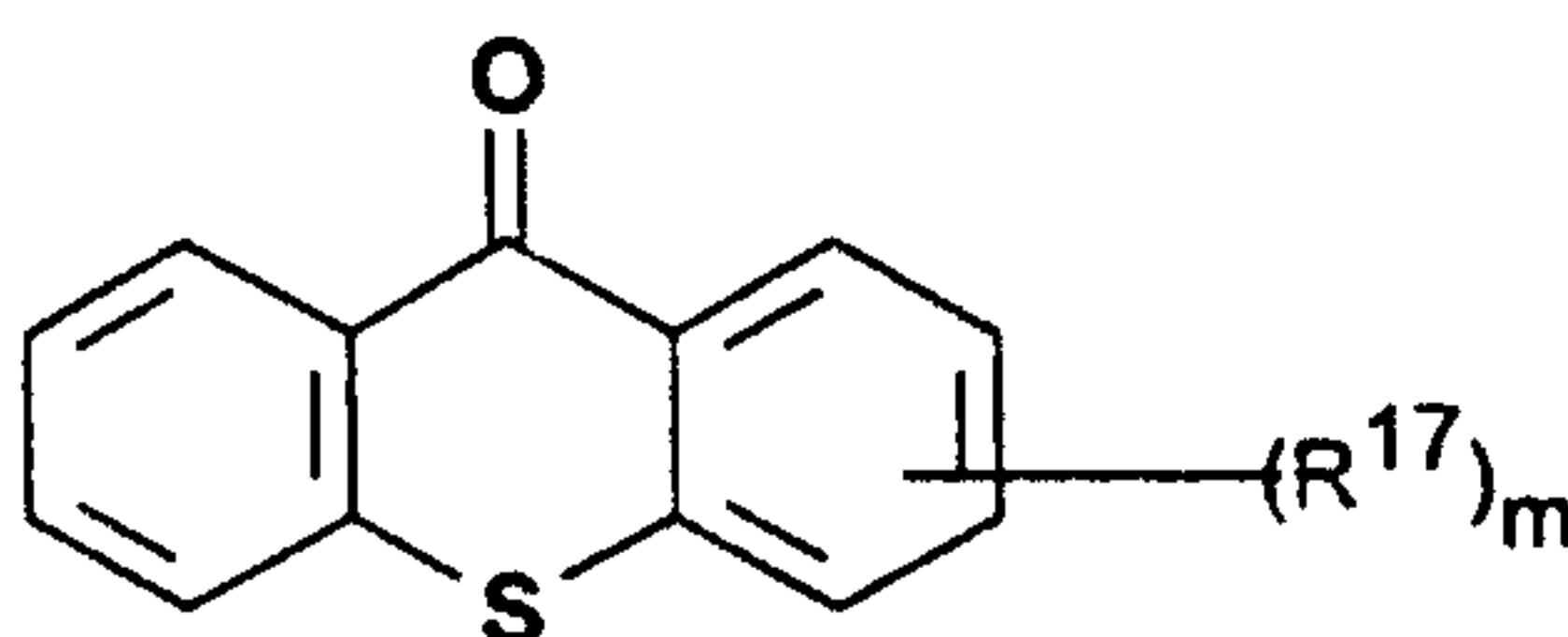
- **Z** représente :

- une liaison directe,
- un radical divalent alkylène en C₁-C₆, ou un radical phénylène, diphenylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants R⁵ et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
- un groupe divalent -O-R¹²-O-, -O-SiR⁸R⁹-O-SiR⁸R⁹-O-, ou -O-SiR⁸R⁹-O-,

- **R¹²** représente un radical alkylène en C₂-C₈, alcénylène en C₄-C₆ ou xylène.

et **Ar⁴** a la même signification que Ar¹ de la formule (IV) dans le cas où n = 1.

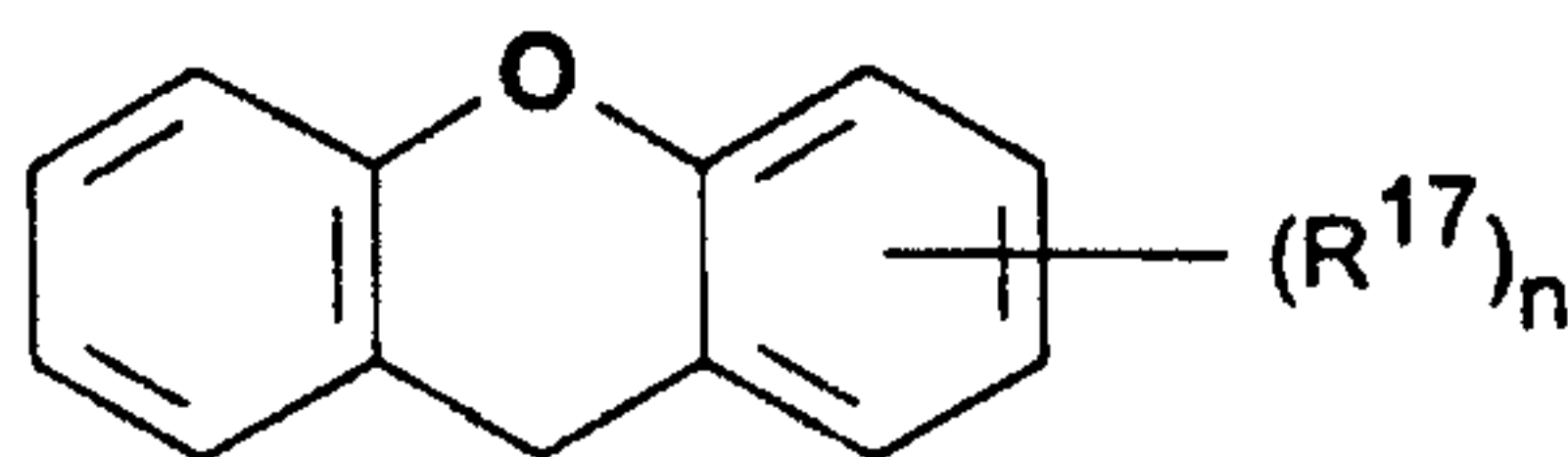
• famille des thioxanthonnes de formule (VIII) :



- m = 0 à 8,

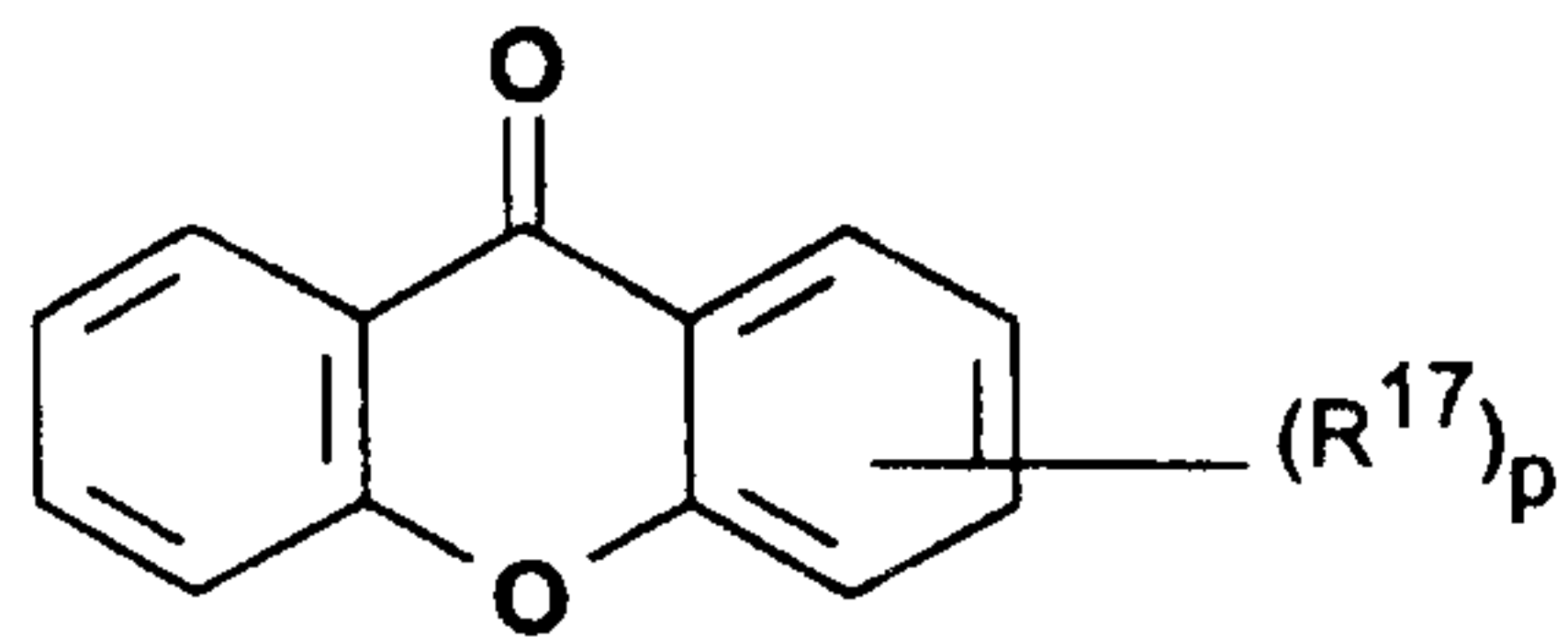
- **R¹⁷**, identique(s) ou différent(s) substituants sur le(s) noyau(x) aromatique(s), représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₆-C₁₂, un radical Ar¹, un atome d'halogène, un groupement -OH, -CN, -NO₂, -COOR⁶, -CHO, Ophényle, -CF₃, -SR⁶, -Sphényle, -SO₂ phényle, Oalcénylène, ou -SiR⁶₃.

• famille des xanthènes de formule (IX) :



n = 0 à 8

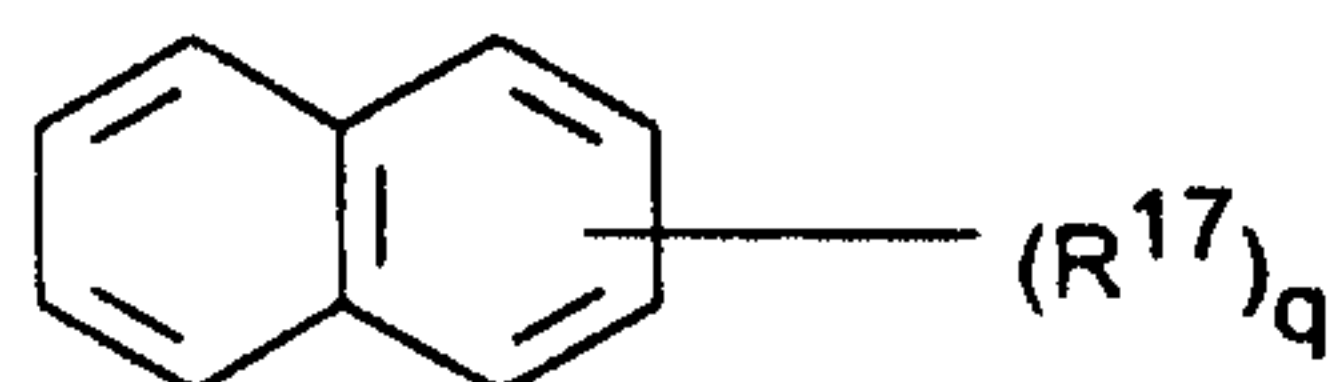
- famille des xanthones de formule (X):



p = 0 à 8

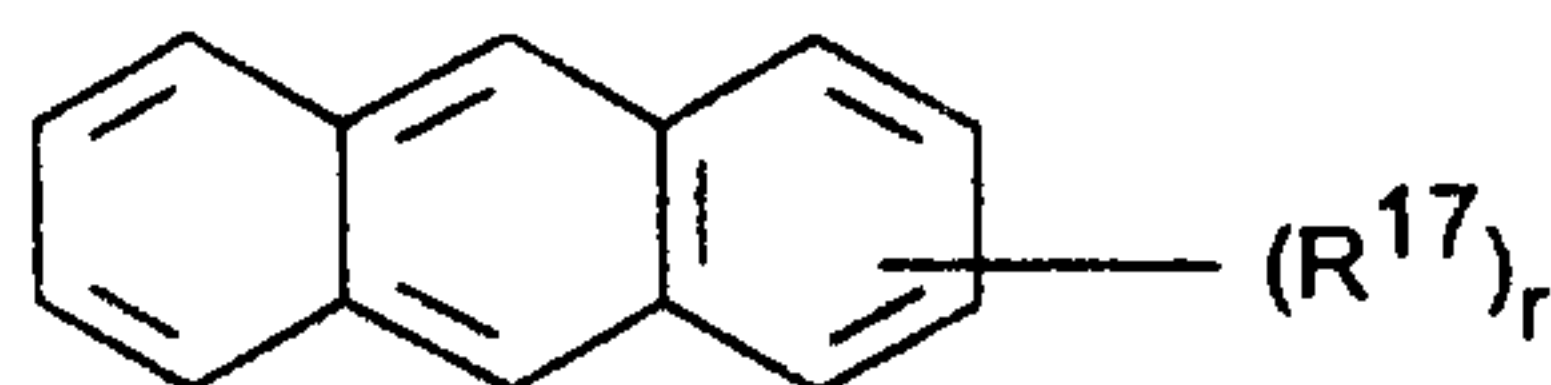
5

- famille du naphthalène de formule (XI):



q = 0 à 8

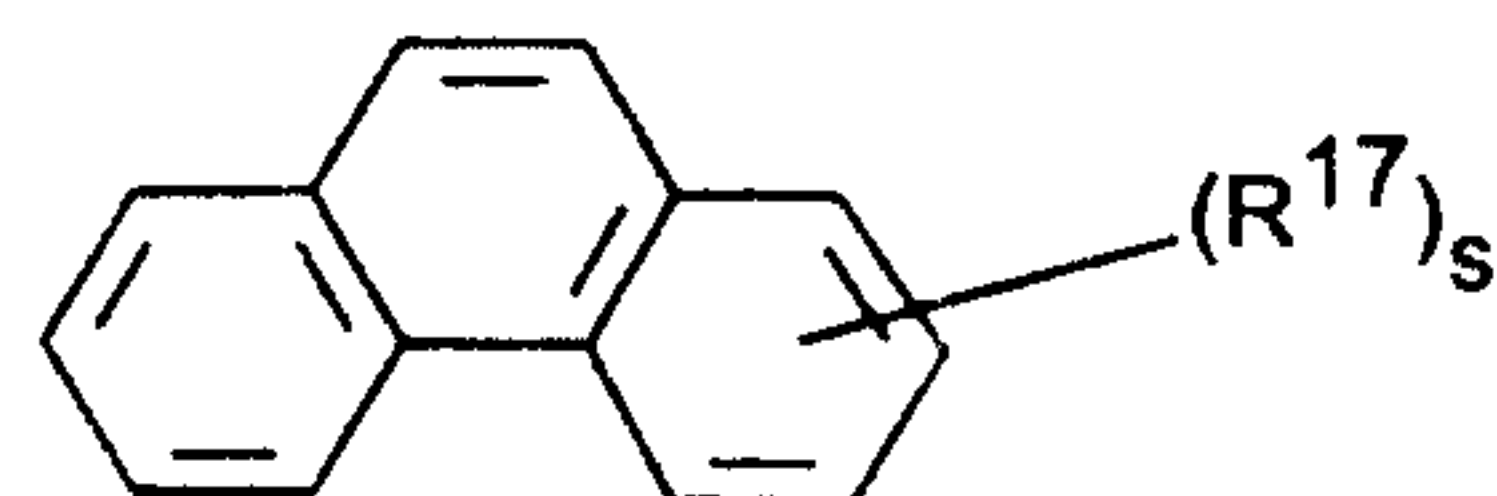
- famille de l'anthracène de formule (XII) :



r = 0 à 10

10

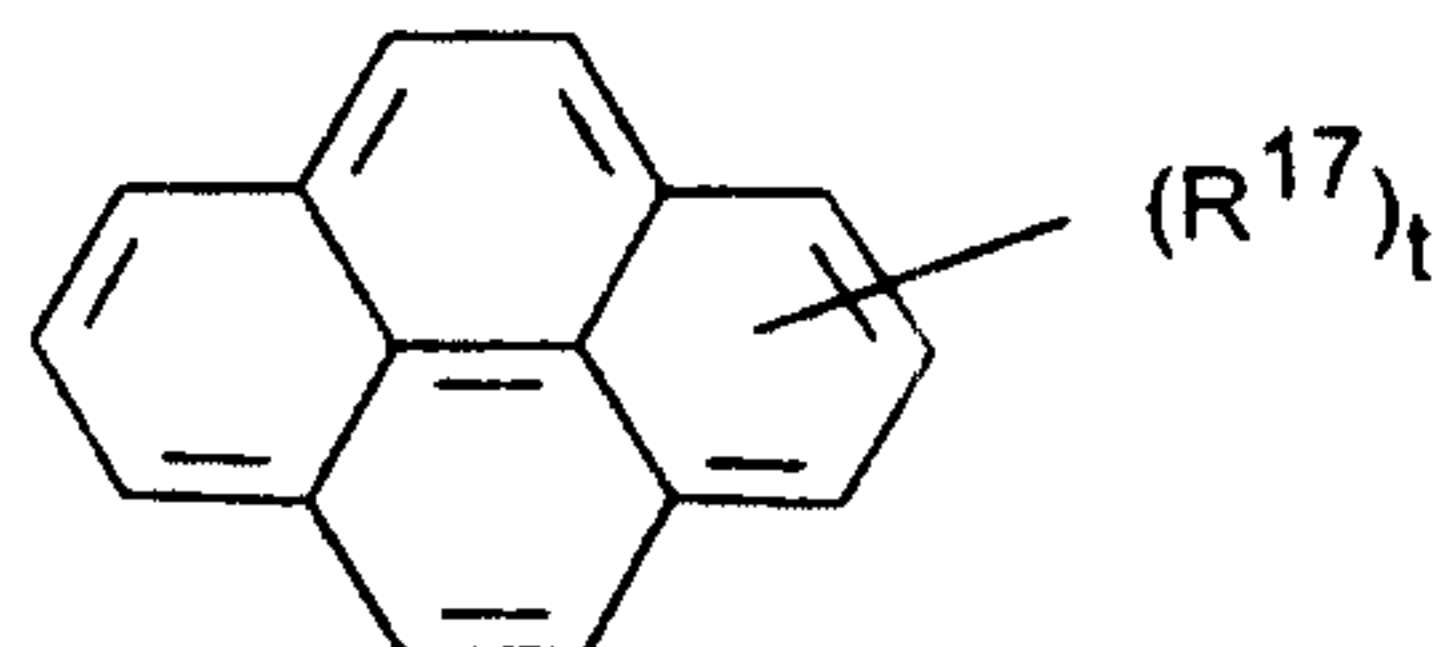
- famille du phénanthrène de formule (XIII) :



s = 0 à 10

15

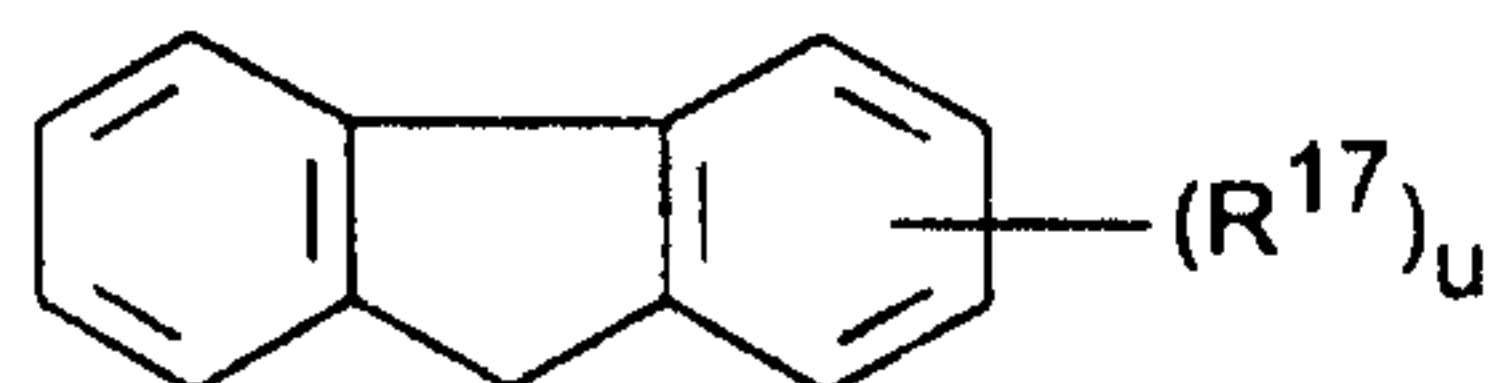
- famille du pyrène de formule (XIV) :



t = 0 à 10

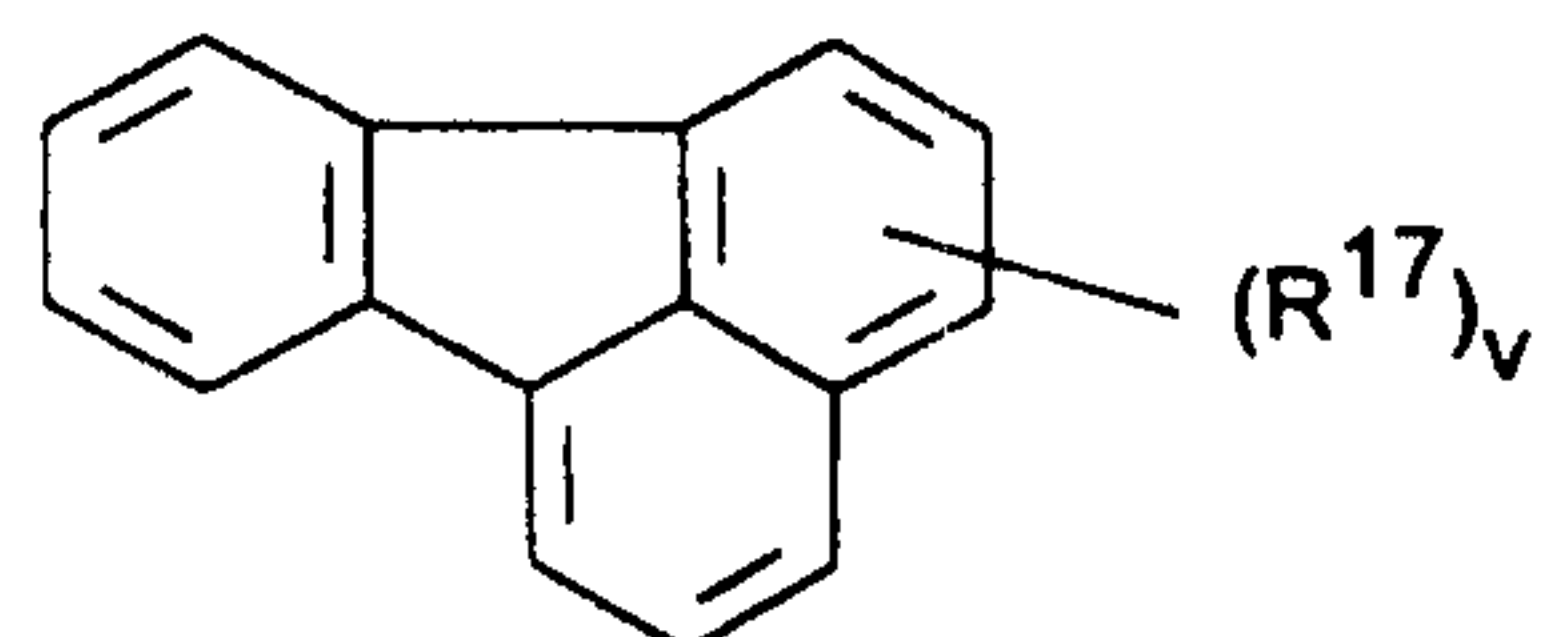
20

- famille du fluorène de formule (XV) :



u = 0 à 9

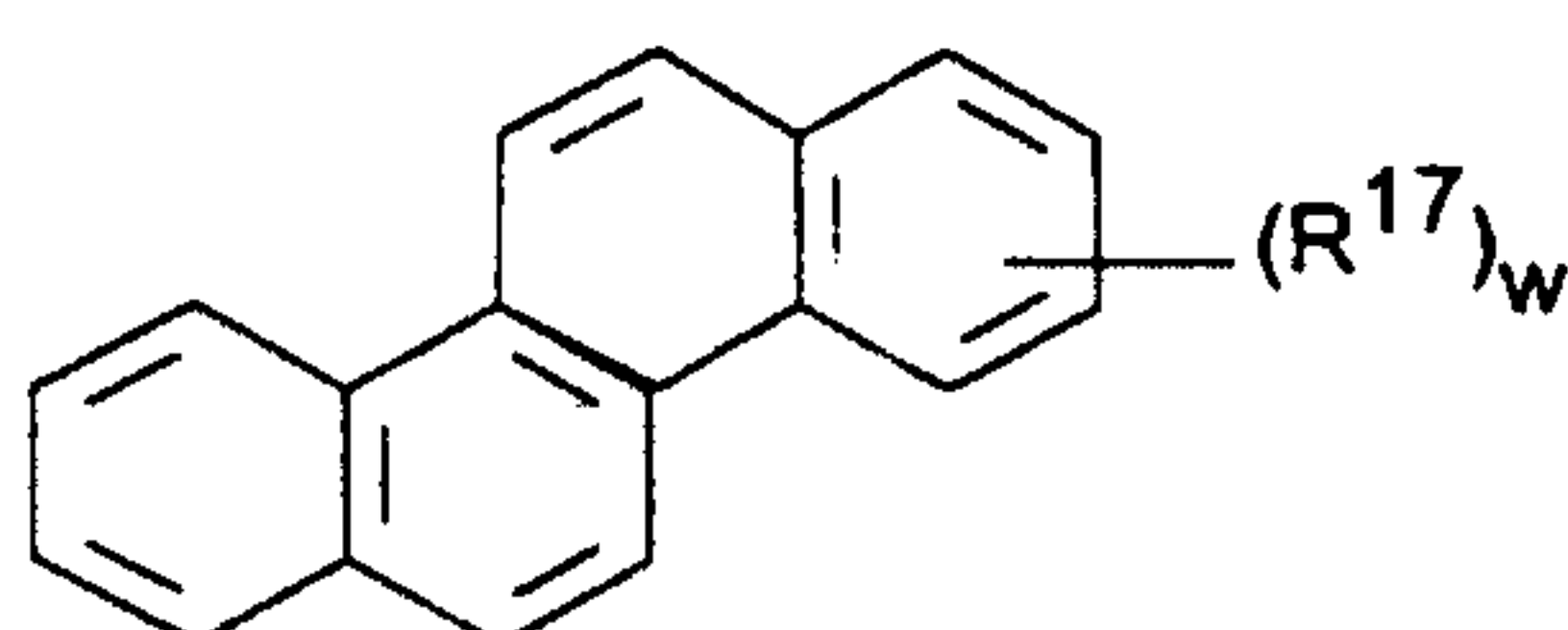
- famille du fluoranthène de formule (XVI) :



$v = 0 \text{ à } 10$

5

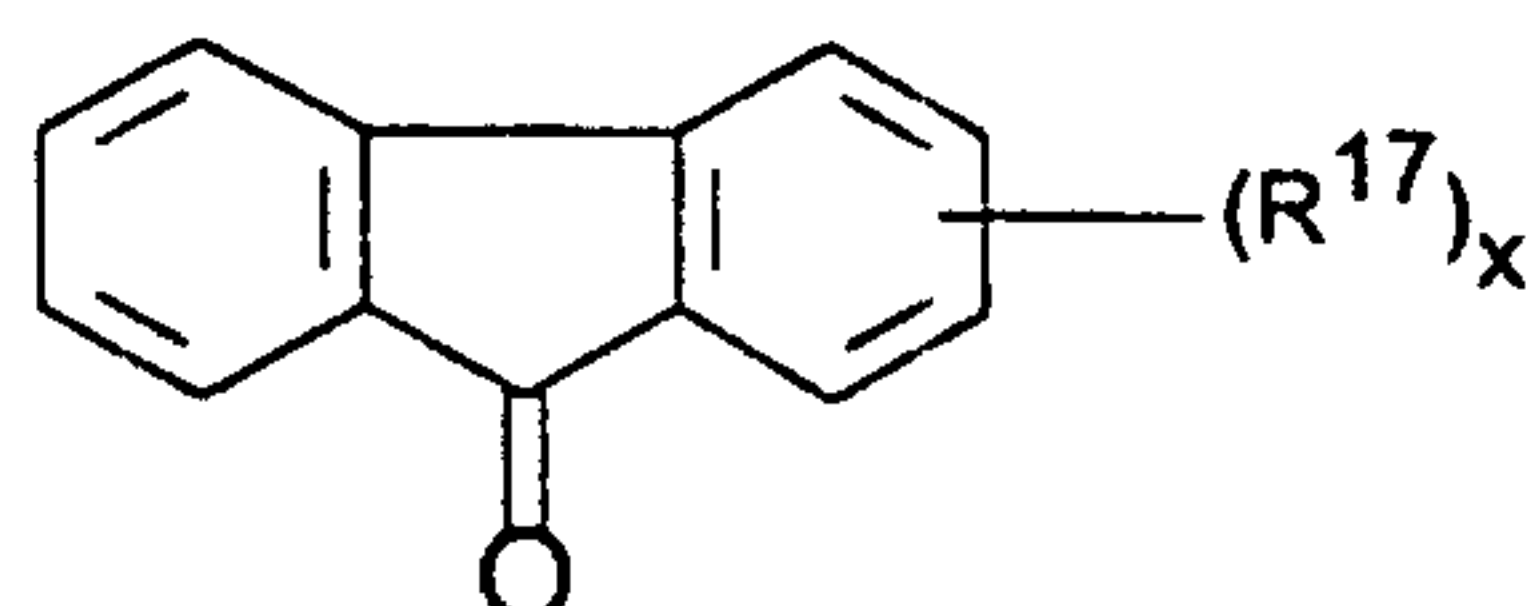
- famille du chrysène de formule (XVII) :



$w = 0 \text{ à } 12$

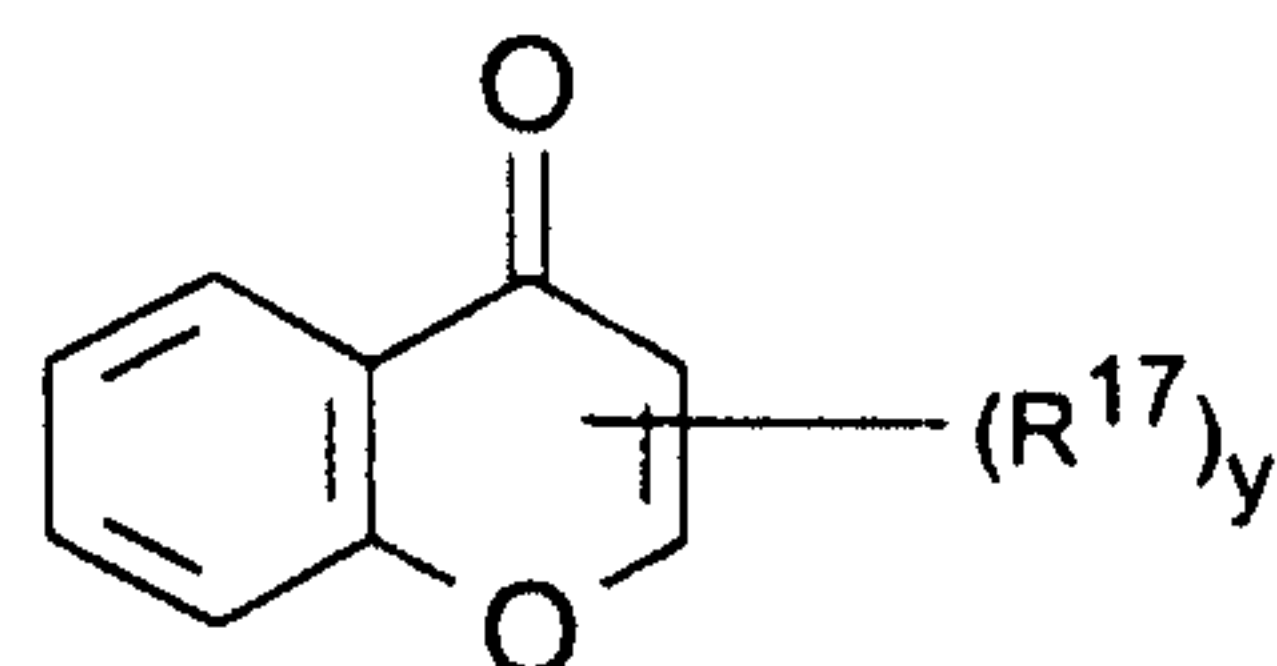
10

- famille de la fluorène de formule (XVIII) :



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

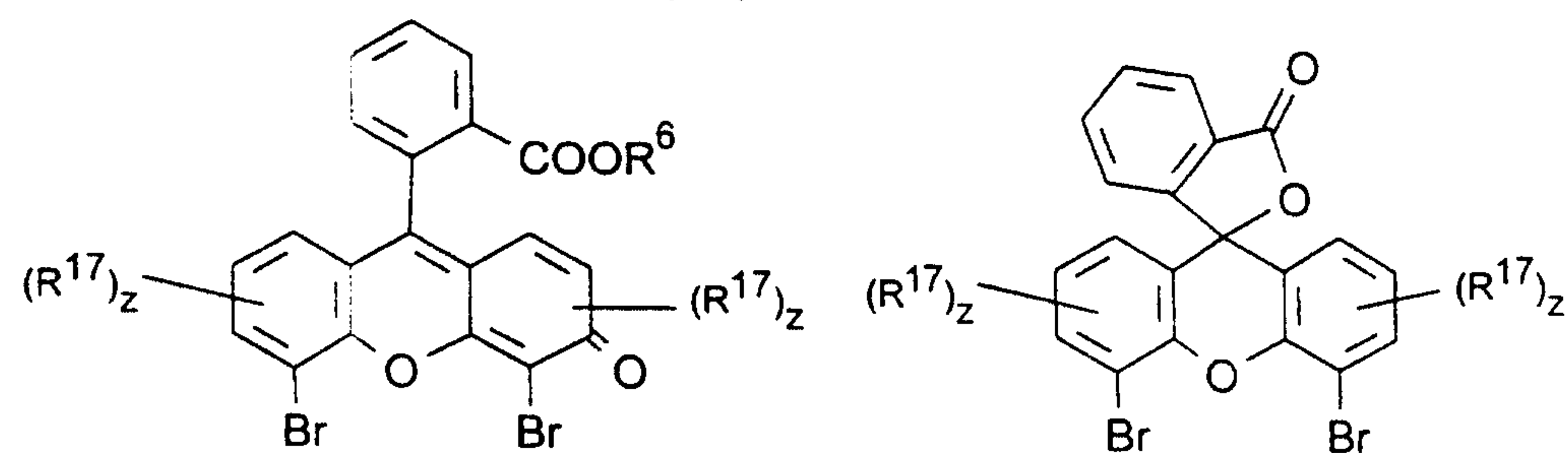
- famille de la chromone de formule (XIX) :



15

avec $y = 0 \text{ à } 6$

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

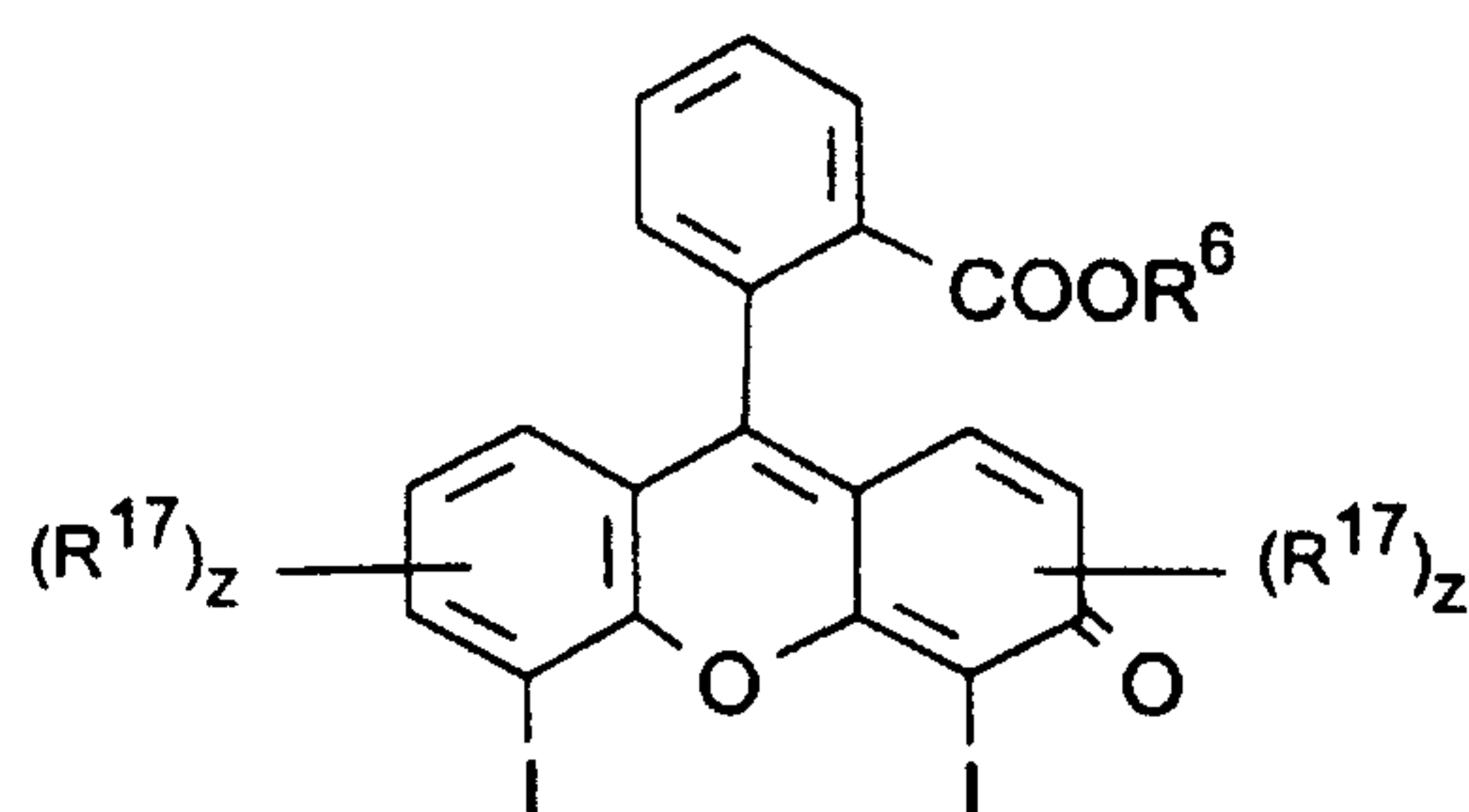


20

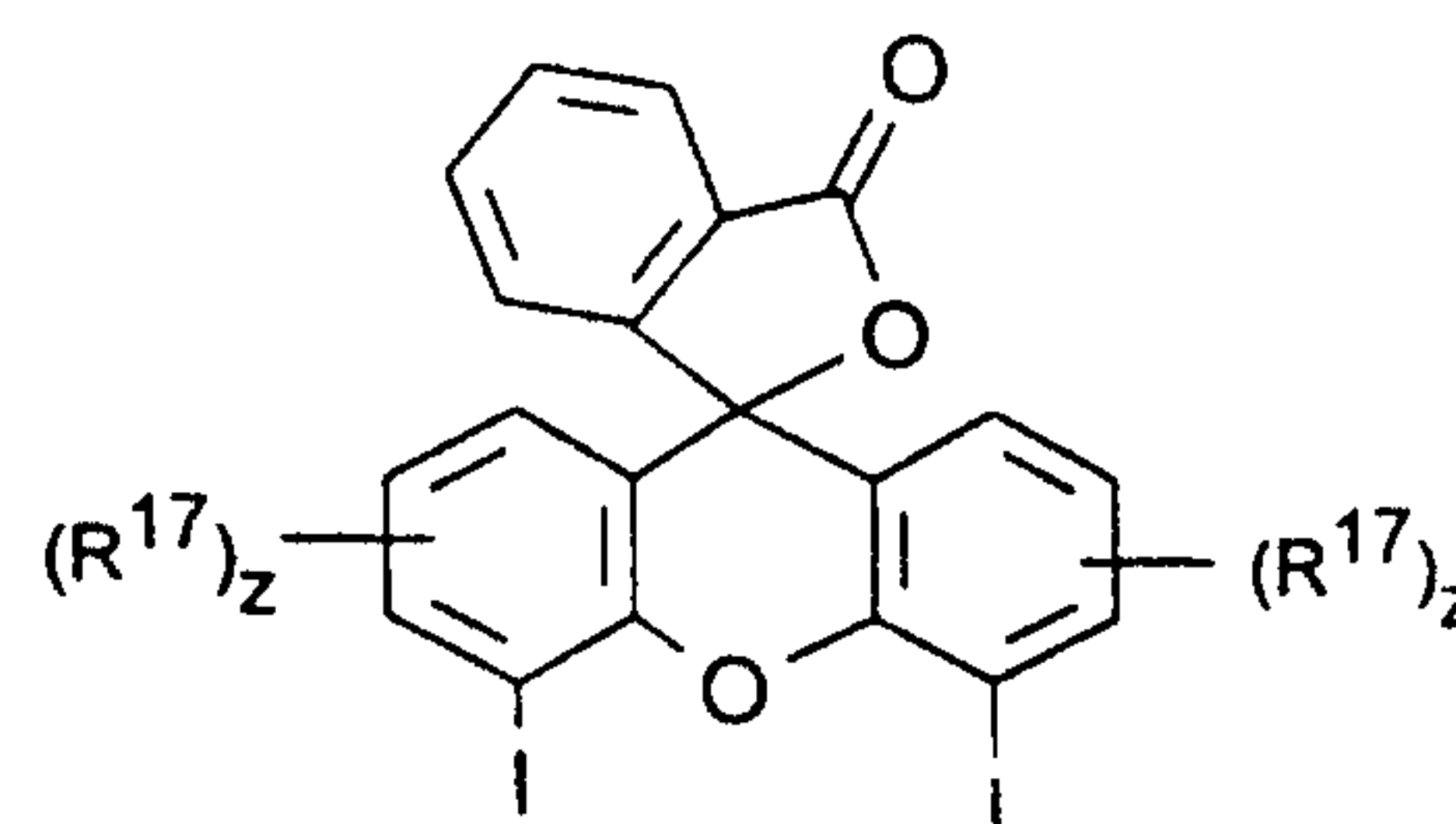
avec $z = 0 \text{ à } 5$

avec $z = 0 \text{ à } 6$

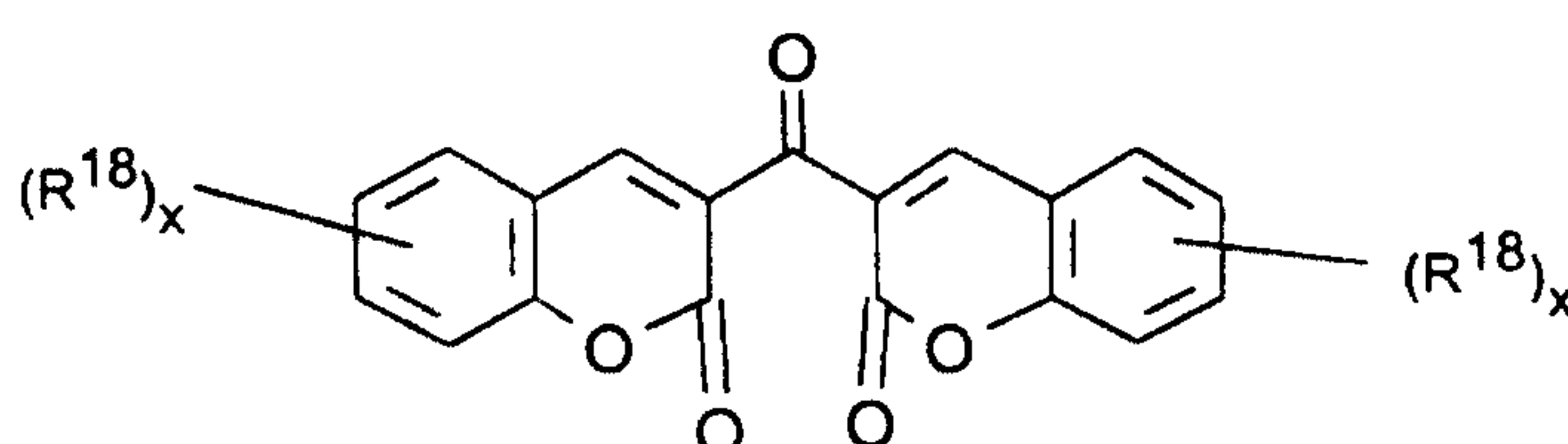
- famille de l'érythrosine de formule (XXI) :



5

avec $z = 0$ à 5avec $z = 0$ à 6

- famille des biscoumarins de formule (XXII) :



10

- R^{18} , identique ou différent, a la même signification que R^{17} ou représente un groupement $-NR^6_2$, par exemple le 3,3'-carbonylbis(7-diéthylaminocoumarin) et le 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarin).

15 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.

20 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.

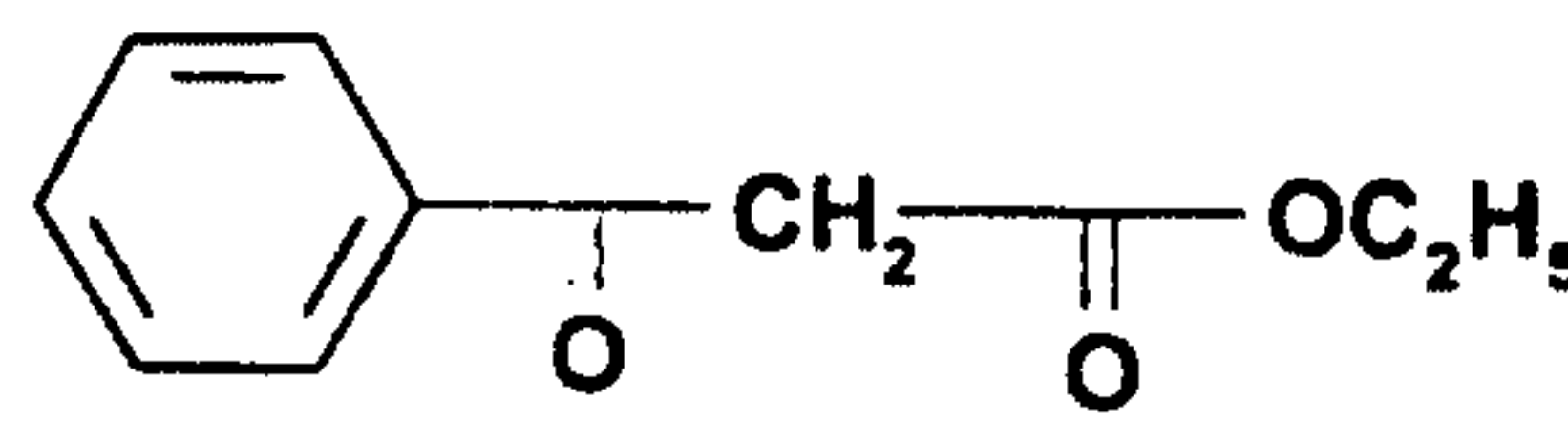
25 Selon une variante préférée, les photosensibilisateurs seront choisis parmi ceux des familles (IV), (VII) et (VIII). A titre d'exemples, on citera les photosensibilisateurs suivants:

4,4'-diméthoxybenzoïne ;

2-4 diéthyl thioxanthone ;

- 5 2-éthylanthraquinone ; 2-méthylanthraquinone ;
 1,8-dihydroxyanthraquinone ; dibenzoylperoxyde ;
 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; benzoïne ;
 2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; benzaldéhyde ;
 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;

benzoylacétone;



2-isopropylthioxanthone

1-chloro-4-propoxythioxanthone

4-isopropylthioxanthone

et leur mélange.

- 10 Différents types de charges sont utilisables pour préparer les compositions selon l'invention. Les charges sont choisies en fonction de l'utilisation finale de la composition dentaire : celles-ci affectent d'importantes propriétés telles que l'apparence, 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.

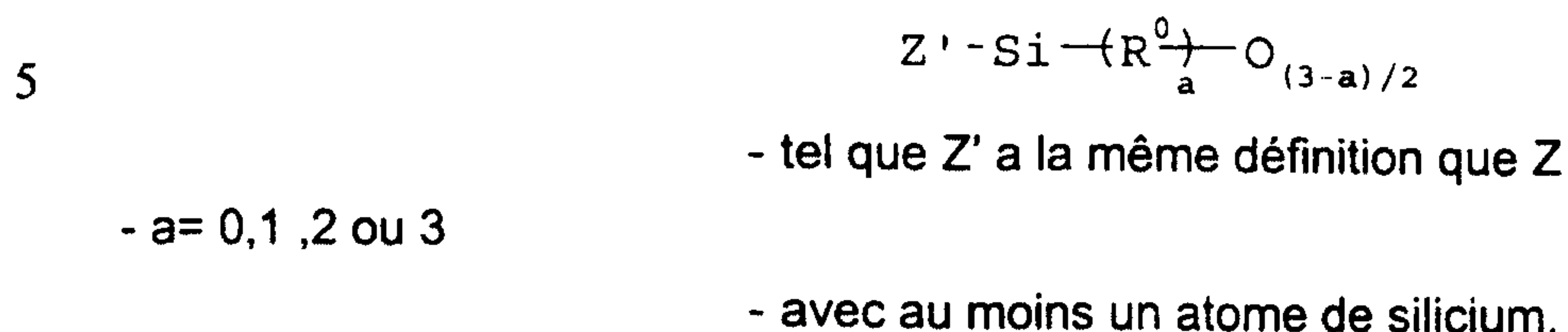
15

- Comme charge de renforcement, on peut utiliser des charges de silice de pyrogénéation traitée ou non, des charges de silice amorphe, du quartz, des verres ou des charges non vitreuses à base d'oxydes de zirconium, de baryum, 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.
- 20

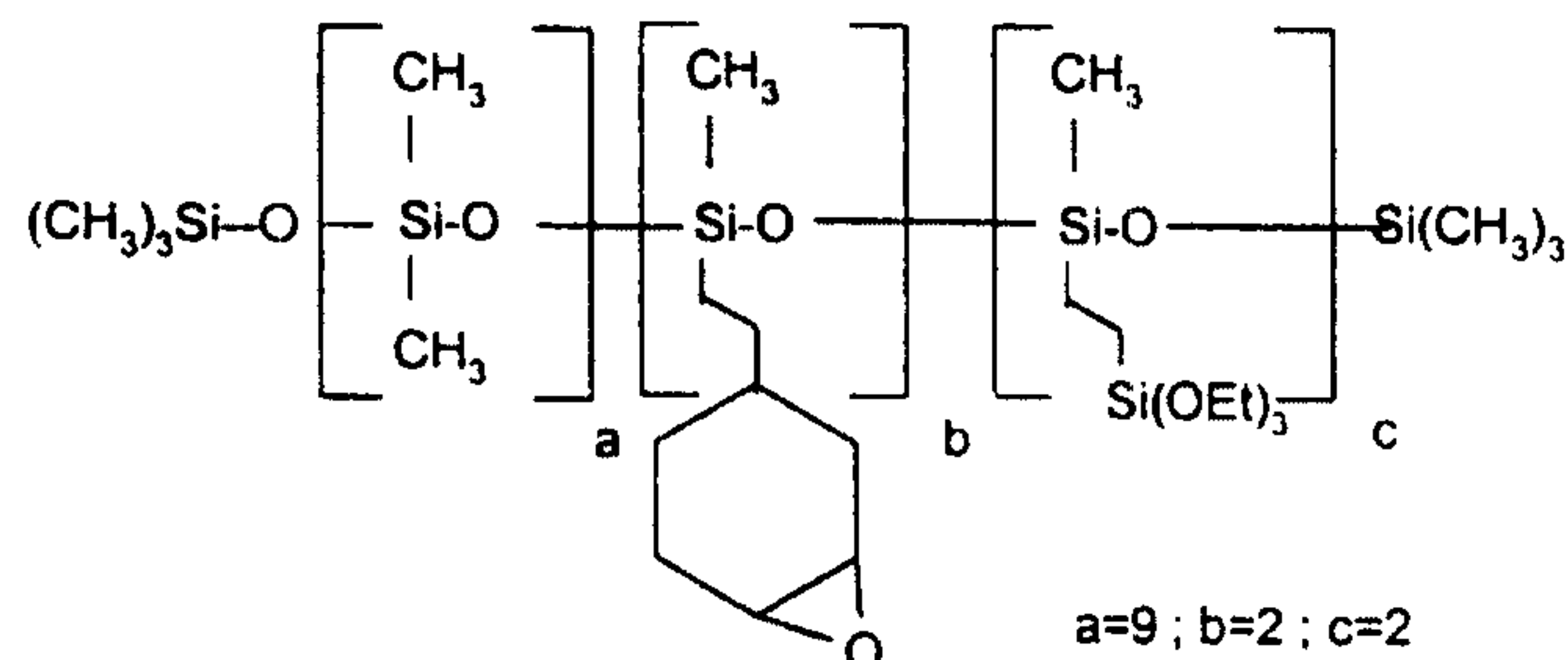
A titre d'exemple, on citera :

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

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



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



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

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

20 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.

25 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.

30

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-
5 hydroxy, oxétane-alcoxysilyle, carboxy-oxétane, oxétane-oxétane, alcénylether-hydroxy, alcénylether-alcoxysilyle, époxy-alcoxy, époxy-alcoxysilyles, dioxolane-dioxolane- alcool, etc.

Les compositions dentaires selon l'invention peuvent être utilisées pour de
10 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.

La composition dentaire selon l'invention se présente de préférence sous la forme
15 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.

20 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 200 - 500 nm).

En général, il est possible de réaliser en 10 à 15 mn une prothèse dentaire durable
25 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
30 donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

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.

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

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

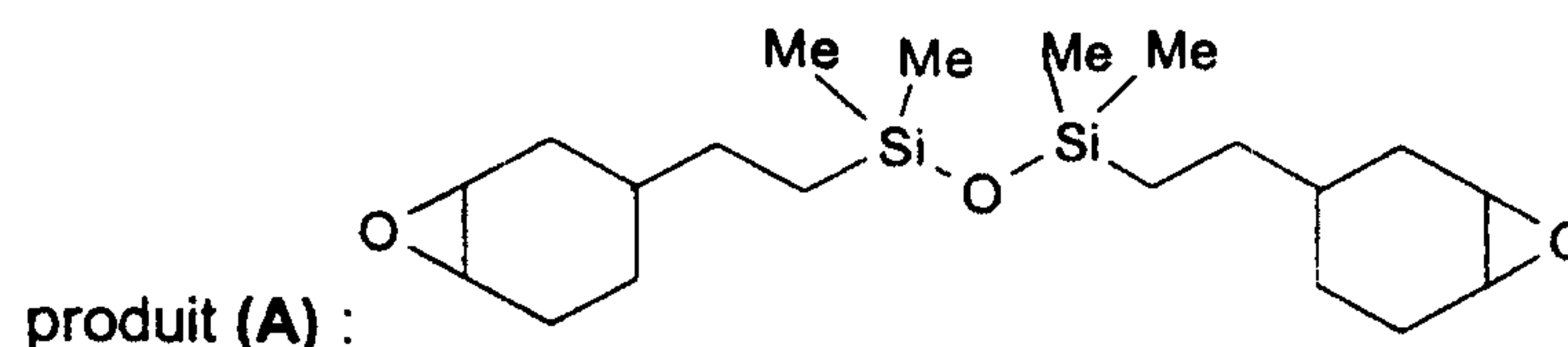
20

Les Exemples et Tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir certains de ses avantages et d'illustrer quelques unes de ses variantes de réalisation.

Exemples et Tests.

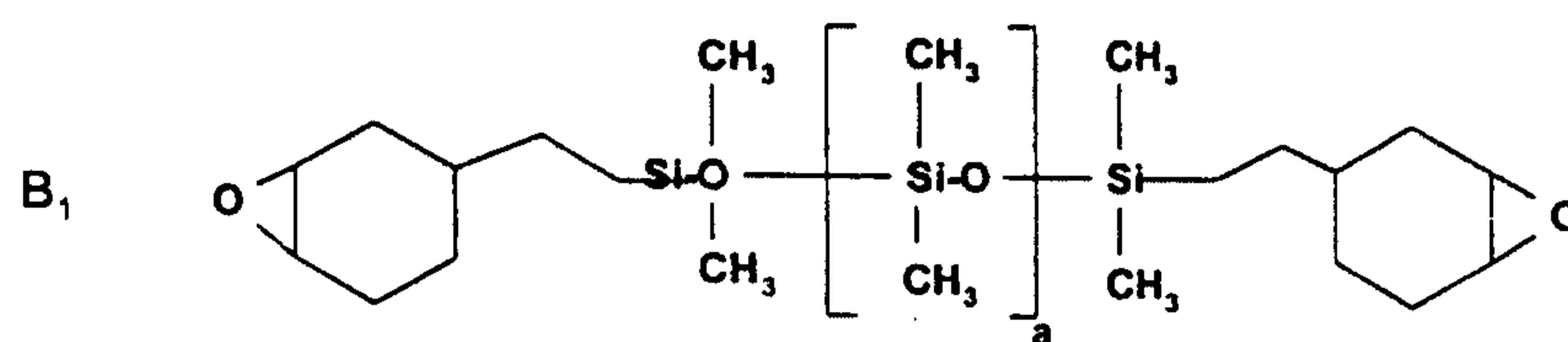
Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :

5

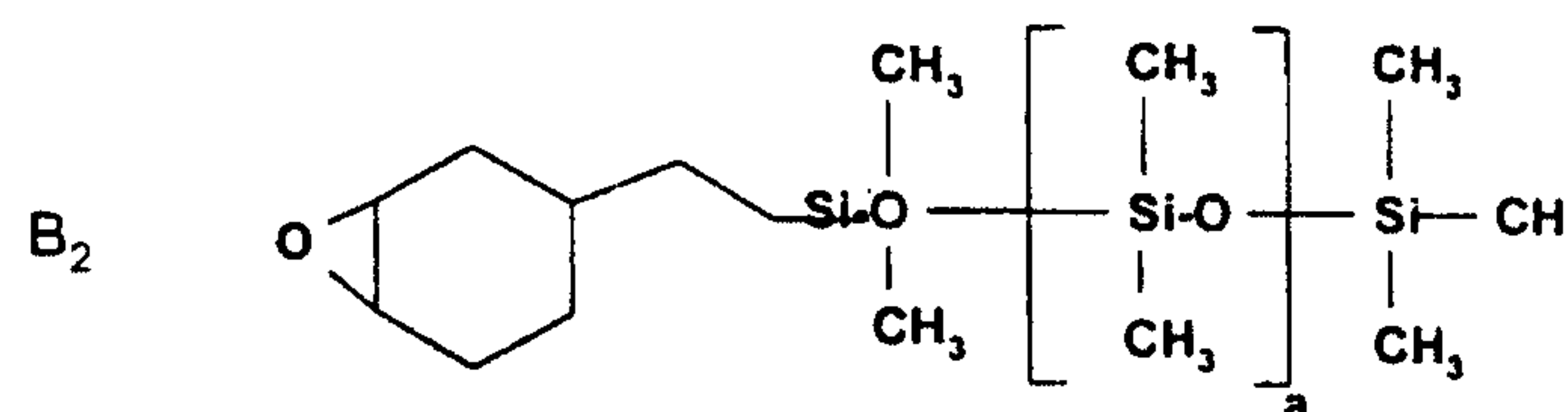


10

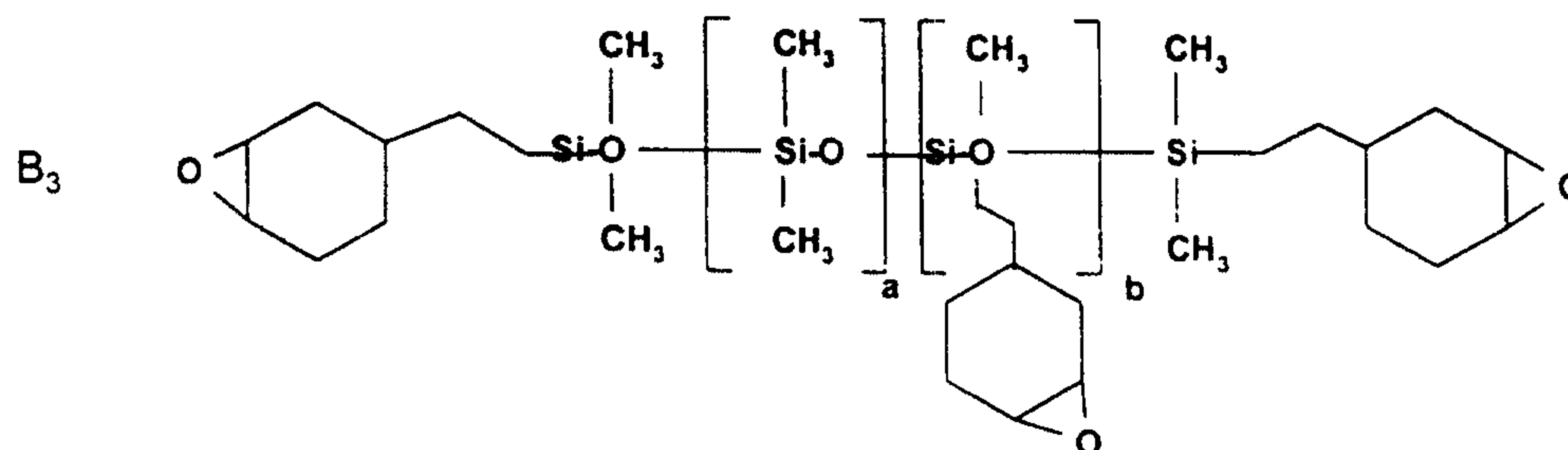
produit (B) : ce produit est un mélange des siloxanes, dont la viscosité est de 23,5 mPa.s et dont les proportions en poids et formules B₁, B₂ et B₃ sont données ci-dessous :



avec 89% de B₁ où a = 0 ; 9% de B₁ où a = 1 ; 0,2% de B₁ où a = 2 ;

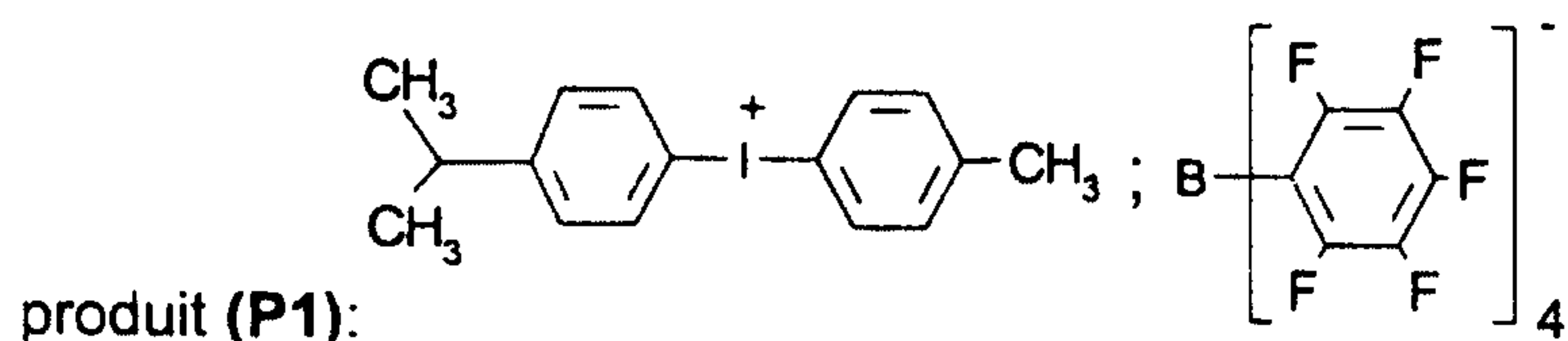


avec 0,3% de B₂ où a = 0 ;



15

et avec 1,5% de B₃ où a = 0 et b = 1.



produit (PS1): isopropylthioxanthone commercialisé sous la marque Quantacure ITX par la société RAHN.

5

Exemple 1 - Composition pour prothèse dentaire.

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 100 parties du siloxane (A) stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765 ;
- 1 partie du photoamorceur (P1) à 75% dans l'acétate d'éthyle ;
- 0.028 parties de photosensibilisateur (PS1) ;
- 150 parties d'une charge inerte à base de polyméthacrylate de méthyle pigmentée en rose (produit LUXASELF de UGL dentaire).

10

La composition obtenue est parfaitement stable en l'absence de lumière pendant plusieurs mois à température ambiante. Cette composition peut être travaillée à la main et pendant plusieurs heures à la lumière du jour.

15

On réalise une éprouvette de $2,8 \pm 0,3$ mm d'épaisseur dans une capsule en verre de longueur 64 mm (modèle), de largeur 10 mm (modèle) et ouverte au sommet en versant la composition préparée ("*monocomposant*") dans la capsule.

20

On sèche la composition en passant la capsule pendant 1 à 2 secondes (3m/min) sous une lampe U.V. de puissance 200 W/cm correspondant à l'excitation d'un mélange de mercure et de gallium et émettant dans le domaine de l'UV visible au-delà de 400 nm.

On démoule le produit obtenu en cassant le verre.

On détermine la dureté SHORE D des deux compositions polymérisées sur chaque côté de la pièce réalisée immédiatement après la réticulation.

25

Exemple 1	Mesure immédiate	Mesure après 10 heures
Face irradiée:	70	85
Face dessous	60	85

La dureté Shore D continue d'évoluer sensiblement pendant quelques heures.

Le retrait volumique est très faible et on obtient une excellente stabilité dimensionnelle.

La perte de masse est inférieure à 1% .

Le produit peut-être utilisé avec ou sans primaire d'accrochage en présence de
5 dents artificielles ou de dents naturelles.

Plus généralement, les propriétés du matériau obtenu sont en accord avec la norme DIN/ISO 1567 .

Exemple 2 - Composition pour restauration dentaire.

- 10 Une composition pour restauration dentaire est préparée en mélangeant :
- 200 parties de siloxane (**A**) stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765,
 - 1,8 partie de photoamorceur (**P1**) à 75% dans l'acétate d'éthyle,
 - 0,0178 partie de photosensibilisateur (**PS1**),
 - 52 parties de silice de combustion traitée hexaméthylidisilazane de surface
 - 15 spécifique 200 m²/g,
 - 20 parties de silice non traitée amorphe séchée 4 heures à 200 °C avant formulation.

On obtient une composition d'aspect gris translucide coulante.

- 20 L'opération de réticulation-polymérisation est effectuée à l'aide d'une lampe émettant un spot lumineux émis au travers d'un embout lumineux courbe de 8 mm de diamètre . La source est une lampe Optibulb 80 W (DEMETRON Optilux 500) pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 520 nm.

- La composition dentaire est appliquée dans une dent. On réticule une épaisseur de
25 5 mm en moins de 30 secondes.

Une dureté SHORE D de 50 est obtenue immédiatement et peut atteindre 80 à 100 en quelques heures.

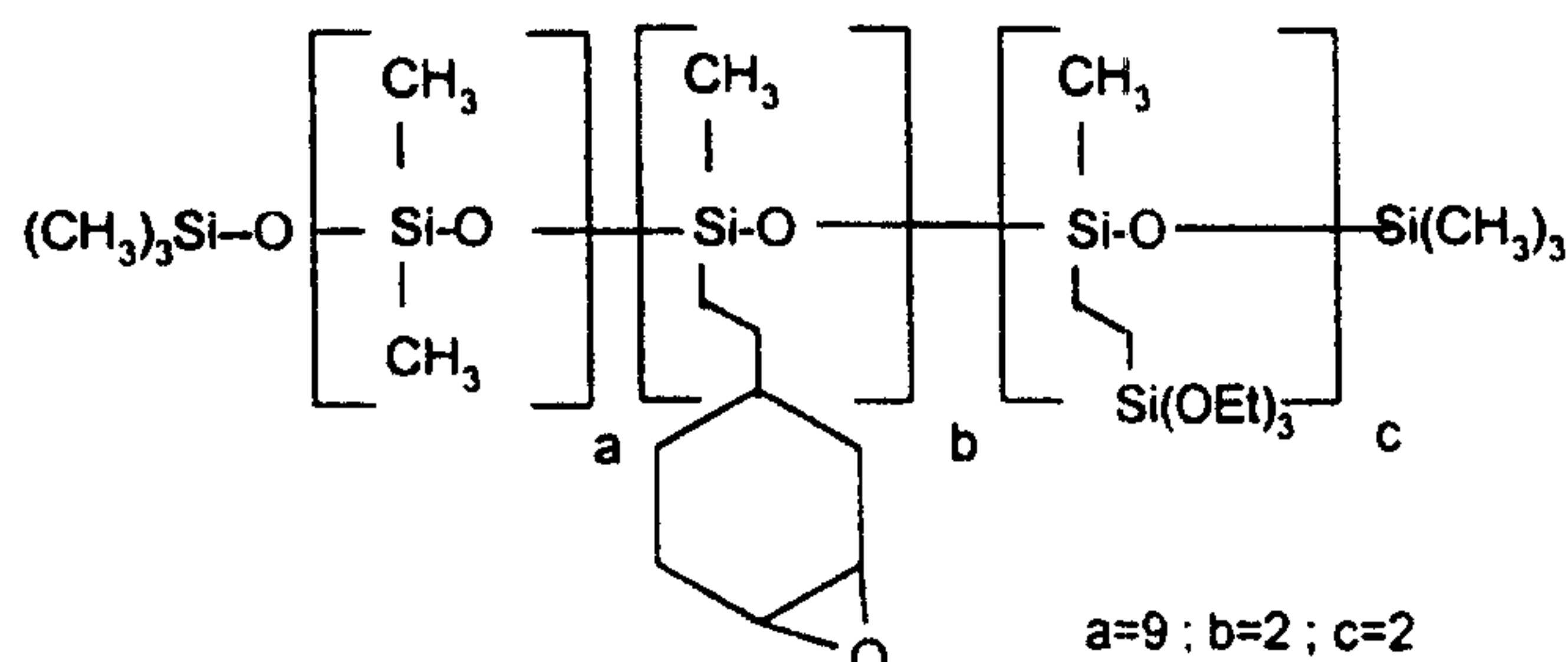
On observe aucune perte de stabilité dimensionnelle. La porosité du matériau réticulé, selon observation au microscope d'une coupe, est nulle.

- 30 La couleur du composite après réticulation se rapproche de la couleur ivoire .

Exemple 3 - Composition pour restauration dentaire.

On utilise les mêmes concentrations de composants et le même mode opératoire que précédemment à l'exemple 2.

Toutefois, le mélange de charges est traité, avant utilisation, à 120°C avec 5 % p/p de silicone de formule générale moyenne renfermant moins de 50 ppm de platine résiduelle :



5

Le matériau de restauration obtenu après réticulation selon le mode opératoire de l'exemple 2 présente une meilleure tenue mécanique, un module d'élasticité amélioré, une meilleure résistance à la compression .

Une dureté SHORE D de 80 est obtenue immédiatement .

10 Les propriétés de stabilité dimensionnelle et de porosité du matériau sont excellentes.

Exemple 4 - Pré-composition dentaire.

15 Une pré-composition dentaire préparée sans charges est obtenue en mélangeant à l'aide d'un barreau aimanté :

- 1 partie de siloxane (A) de densité 0,997 stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765,
- 0,01 partie du photoamorceur (P1) à 10% en solution dissout directement dans le siloxane A,
- 0,00028 partie de photosensibilisateur (PS1) contenu dans le photoamorceur (P1),

20 L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Une composition de 5 mm d'épaisseur est réticulée en moins de 30 secondes.

La densité de la composition réticulée est mesurée à l'aide d'un pycnomètre en laiton et sa valeur est de 1,0274 . Le retrait volumique est donc de 3,05% $[(1,0274 - 0,997)/0,997 \times 100]$ en l'absence de charges. Par conséquent, une composition dentaire
25 de ce type formulé avec plus de 50% de charge aura un retrait volumique très faible qui est inférieur à 1,5%.

Exemple 5 - Pré-composition dentaire:

(a) Une pré-composition dentaire préparée sans charges est obtenue en mélangeant à l'aide d'un agitateur tripale,

- 10 parties de siloxane (**A**) de densité 0,997 stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765,
- 5 - 0,01 partie de photoamorceur (**P1**) dissout directement dans la silicone (**A**),
- et 62 ppm de photosensibilisateur (**PS1**) contenue dans le photoamorceur.

Huit grammes de cette pré-composition dentaire sont ensuite placés dans une coupelle en aluminium cylindrique ouverte de telle façon que le volume occupé représente une épaisseur d'environ 6mm.

- 10 Le liquide est photoréticulé en faisant passer la coupelle sous une lampe UV délivrant à travers une vitre de 6 mm d'épaisseur $UV-V(>390\text{ nm}) = 0,6\text{W/cm}^2$. La dose reçue $UV-V(>390\text{ nm})$ est de $0,4\text{ J/cm}^2$ à 10 m/min.

- 15 Le taux de transformation des fonctions époxy immédiatement après polymérisation est mesuré à partir de la chaleur de réaction résiduelle enregistrée par calorimétrie différentielle. La chaleur résiduelle est de 17 J/g par rapport à un échantillon non réticulé qui représente 237J/g. Le taux de transformation effectif des fonctions époxy avec 0,1% de photoamorceur est donc de 93%.

- 20 (b) On réalise la même composition que précédemment en (a) en ajoutant 5 % p/p de 3-éthyl-3(hydroxyméthyl)-oxetane lors de la préparation de la composition. La composition est ensuite réticulée de la même façon que précédemment en (a).

Le taux de transformation des fonctions époxy est de 99,3% avec une chaleur résiduelle de 1,5J/g.

- 25 (c) On réalise la même composition que précédemment en (a) en ajoutant 10% p/p de 3-éthyl-3(hydroxyméthyl)-oxetane lors de la préparation de la composition. La composition est ensuite réticulée de la même façon que précédemment en (a).

Le taux de transformation des fonctions époxy est de 99,95% avec une chaleur résiduelle de 0,1J/g.

Exemple 6 - Composition pour prothèse dentaire ou matériau de restauration dentaire.

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 95 parties du siloxane **(A)** stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765,
- 5 - 62 ppm de photosensibilisateur **(PS1)**,
- 0,5 partie du photoamorceur **(P1)** à 10% dans le siloxane **(A)**,
- 5 parties de 3-éthyl-3(hydroxyméthyl)-oxétane,
- et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé).

10 On obtient une composition dentaire opaque de couleur grisée ne s'écoulant pas et facilement manipulable.

L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Une composition de 5 mm d'épaisseur réticule en moins de 30 secondes .

La couleur du matériau après réticulation se rapproche de la couleur ivoire .

15 Le matériau convient notamment pour l'utilisation de prothèse dentaire, en particulier la rigidité est supérieure à 80 Mpa selon la norme ISO 1567.

Exemple 7 - Composition dentaire.

Cette composition est formulée avec :

- 95 parties de silicone **(B)**,
- 20 - 62 ppm de photosensibilisateur **(PS1)**,
- 0,5 partie du photoamorceur **(P1)** à 10% dans le siloxane **(B)**,
- 5 parties de l'oxétane 3-éthyl-3(hydroxyméthyl)-oxétane,
- et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé).

L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2.

25 Les valeurs de rigidité trouvées sont supérieures à 80 Mpa selon la norme ISO1567 .

Exemple 8 - Pré-composition dentaire.

Une pré-composition dentaire **M1** préparée sans charges est obtenue en mélangeant à l'aide d'un agitateur tripale:

- 30 - 100 parties d'une composition silicone **(B)** de densité 0,997 et stabilisée avec 50 ppm de Tinuvin 765 .
- 0,1 partie du photoamorceur **(P1)** à 10% en solution dissout directement dans la silicone **(B)**,
- et 0.028 partie de photosensibilisateur **(PS1)**.

On prélève une partie de la composition obtenue **M1** pour la réticuler. L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Une composition de 5 mm d'épaisseur réticule en moins de 30 secondes.

La densité du matériau réticulé mesuré à l'aide d'un pycnomètre en laiton est de 1,0274. Le retrait volumique est donc de 3,05% $[(1,0274-0,997)/0,997 \times 100]$ en l'absence de charges. Par conséquent, une composition dentaire de ce type formulé avec plus de 50% de charges aura un retrait volumique très faible qui est inférieur à 1%.

Exemple 9 - Pré-composition dentaire.

(a) Huit grammes de **M1** de l'exemple 8 sont placés dans une coupelle en aluminium cylindrique ouverte de telle façon que le volume occupé représente une épaisseur d'environ 6 mm.

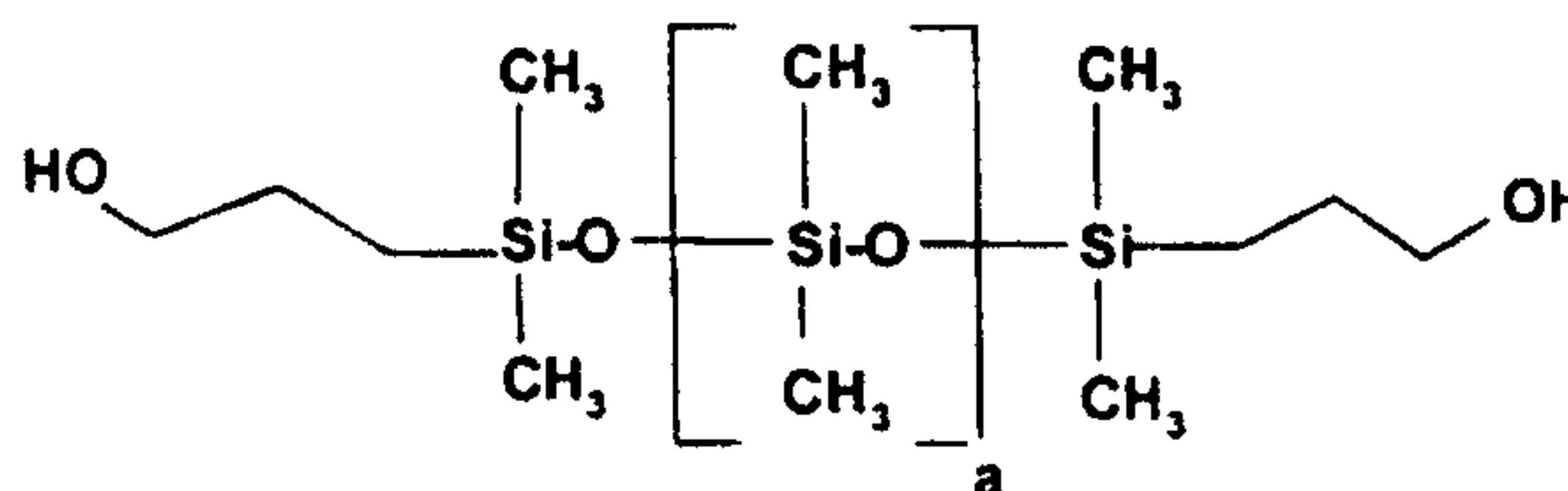
La photoréticulation de **M1** et le calcul du taux de transformation des fonctions époxy sont effectués selon les méthodes décrites dans l'exemple 5.

La chaleur résiduelle est de 17 J/g par rapport à un échantillon non réticulé qui représente 237 J/g. Par conséquent, le taux de transformation effectif des fonctions époxy avec 0,1% de photoamorceur est donc de 93%.

(b) La photoréticulation et le calcul du taux de transformation des fonctions époxy sont effectués également pour une composition **M1** contenant 5% p/p d'une huile silicone de formule B₁ avec $a = 12$ en moyenne.

Le taux de transformation des fonctions époxy est de 99% avec une chaleur résiduelle de 1,5 J/g.

(c) La photoréticulation et le calcul du taux de transformation des fonctions époxy sont effectués également pour une composition **M1** contenant 5% p/p d'une huile silicone avec $a = 12$ en moyenne et de formule :



Le taux de transformation des fonctions époxy est de 99% avec une chaleur résiduelle de 0,1 J/g.

(d) La photoréticulation et le calcul du taux de transformation des fonctions époxy sont effectués également pour une composition **M1** contenant 5% en poids de résine siloxane de type MQM^{Epoxy} renfermant 0,5% en poids de fonctions hydroxy silyle et 2% en poids de fonction époxy (masse 43)

5 Le taux de transformation des fonctions époxy est de 99%.

Exemple 10 - composition pour prothèse dentaire ou matériau de restauration dentaire.

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 10
- 100 parties de silicone (**B**),
 - 62 ppm de photosensibilisateur (**PS1**),
 - 0, 5 partie du photoamorceur (**P1**) à 10% en solution dans la silicone (**B**),
 - et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé),

On obtient un mélange opaque de couleur grisée ne s'écoulant et manipulable.

15 L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Une composition de 5 mm d'épaisseur est réticulée en moins de 30 secondes. La couleur du matériau après réticulation se rapproche de la couleur ivoire .

La composition, dans ce cas, convient notamment pour les prothèses dentaires, en particulier la rigidité est supérieure à 80 Mpa selon la norme ISO1567 .

20

Exemple 11 - composition dentaire.

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale:

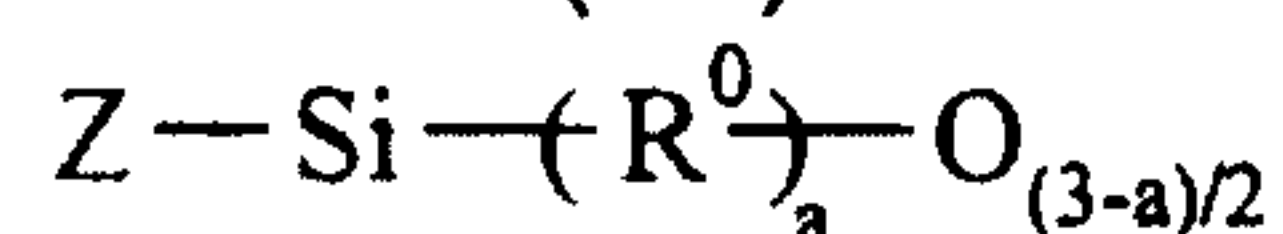
- 25
- 95 parties de silicone (**B**) stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765,
 - 62 ppm de photosensibilisateur (**PS1**),
 - 0,5 partie de photoamorceur (**P1**) à 10% dans la silicone (**B**),
 - 5 parties de polydiméthylsiloxane B1 où a= 12 en moyenne.
 - et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé).

L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Les valeurs de rigidité mesurées sont supérieures à 80 Mpa selon la norme ISO1567.

REVENDICATIONS**1. Composition dentaire comprenant :**

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable,
 5 liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100 °C, et
 comprenant :

- au moins un motif de formule (FS) :



dans laquelle :

10

- a = 0, 1 ou 2,

- R⁰ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C₁-C₆,

15

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

- et au moins deux atomes de silicium,

(2) au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm,

20

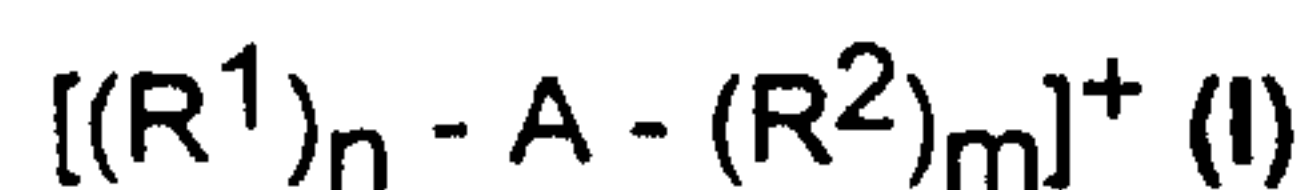
(3) au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition,

(4) et une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate choisi parmi ceux de formule :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

25

(*) les sels d'onium de formule (I) :



formule dans laquelle :

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

30

- R¹ représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C₆-C₂₀, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,

- R^2 représente R^1 ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} ; lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C_1-C_{25} , alkyle en C_1-C_{25} , nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- 5 • n est un nombre entier allant de 1 à $v + 1$, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à $v - 1$ avec $n + m = v + 1$,
- (**) les sels organométalliques de formule (III) :

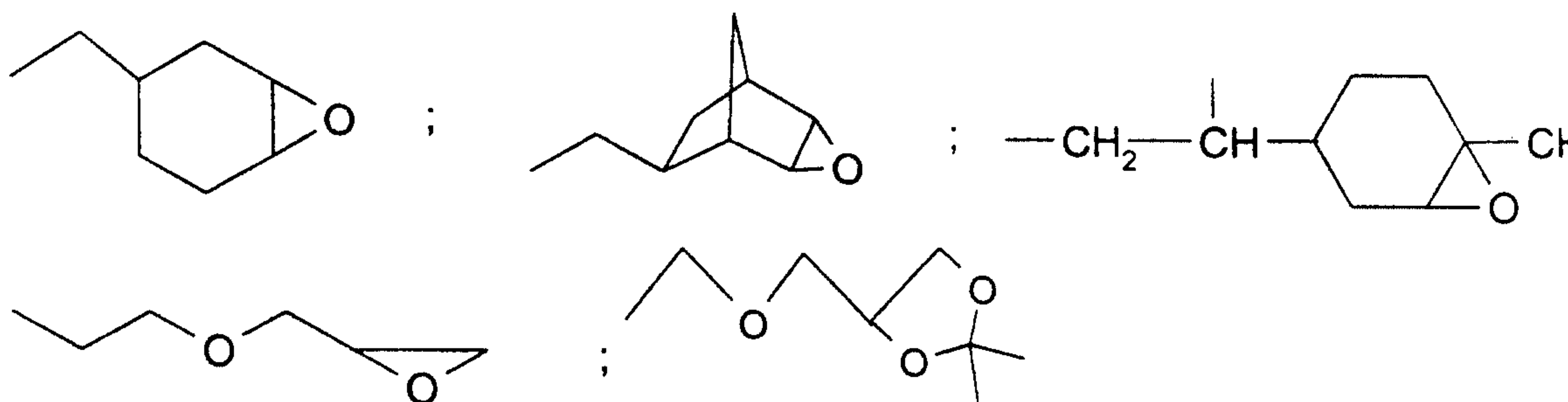
$$(L^1 L^2 L^3 M)^{+q}$$
- 10 formule dans laquelle :
 - M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
 - L^1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényl et η^7 -cycloheptatriényl et 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 électrons π ;
 - 15 • L^2 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 • L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;
 - 25
- 30 Δ dont l'entité anionique borate a pour formule $[BX_a R_b]^-$ 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 :
 - * un atome d'halogène (chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3,
 - * une fonction OH avec $a = 0$ à 2,
 - 35 - les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

- 5 > un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN , et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
 10 > un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN , et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
 10 > un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène dont le fluor en particulier, OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN , quelle que soit l'entité cationique.

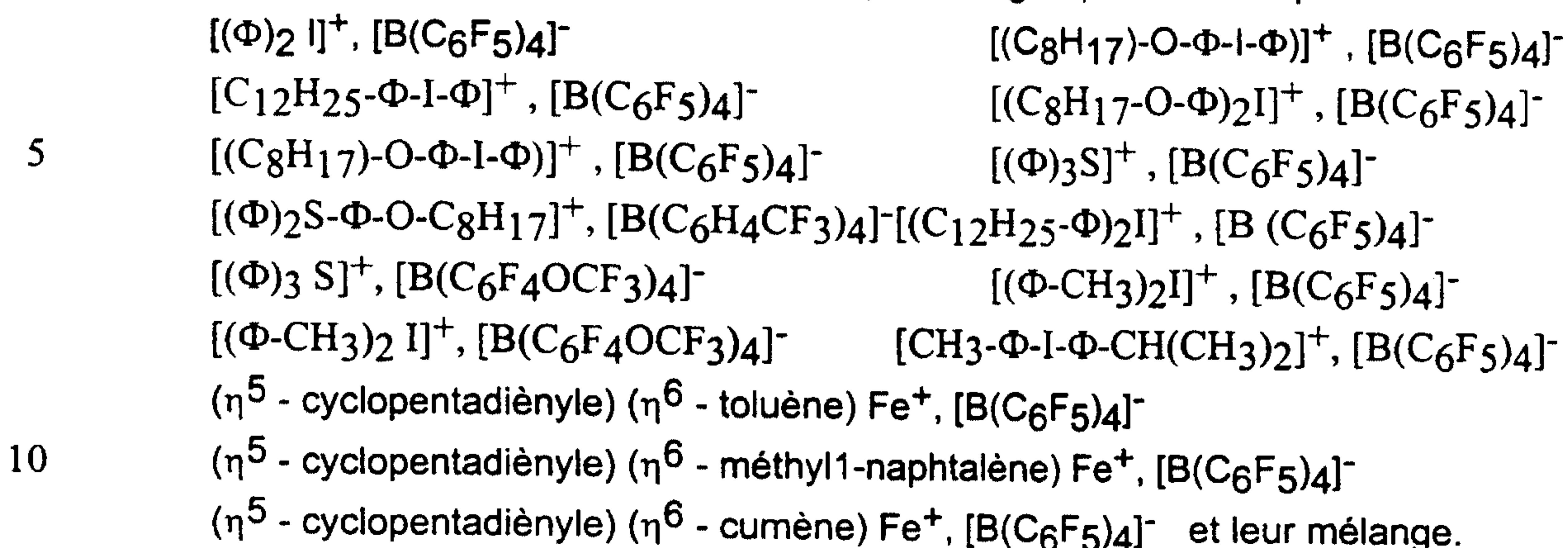
15 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que Z est un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.

20 3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère (1) comporte en outre d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.

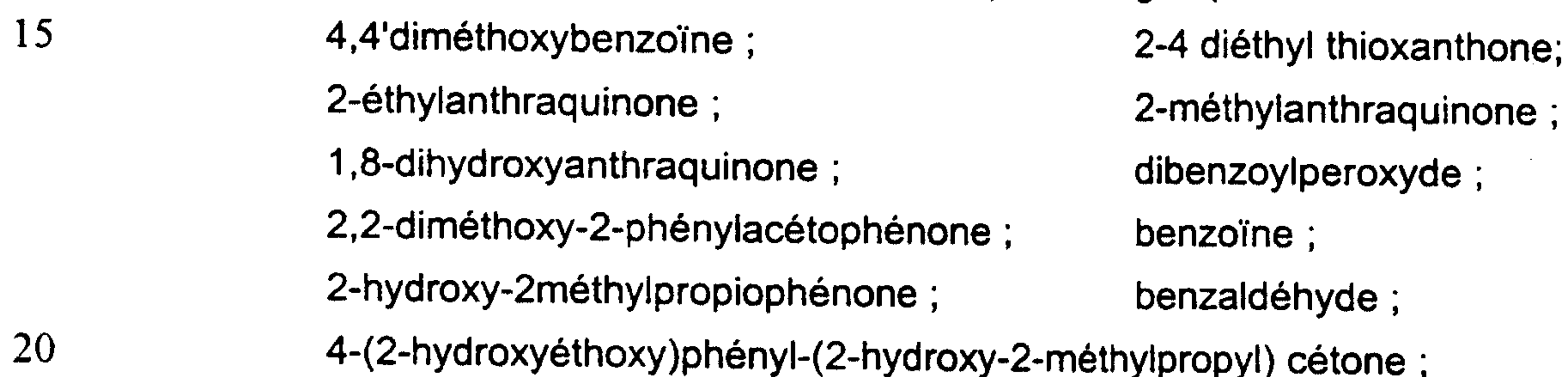
25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z1 sont choisies parmi les radicaux suivants :



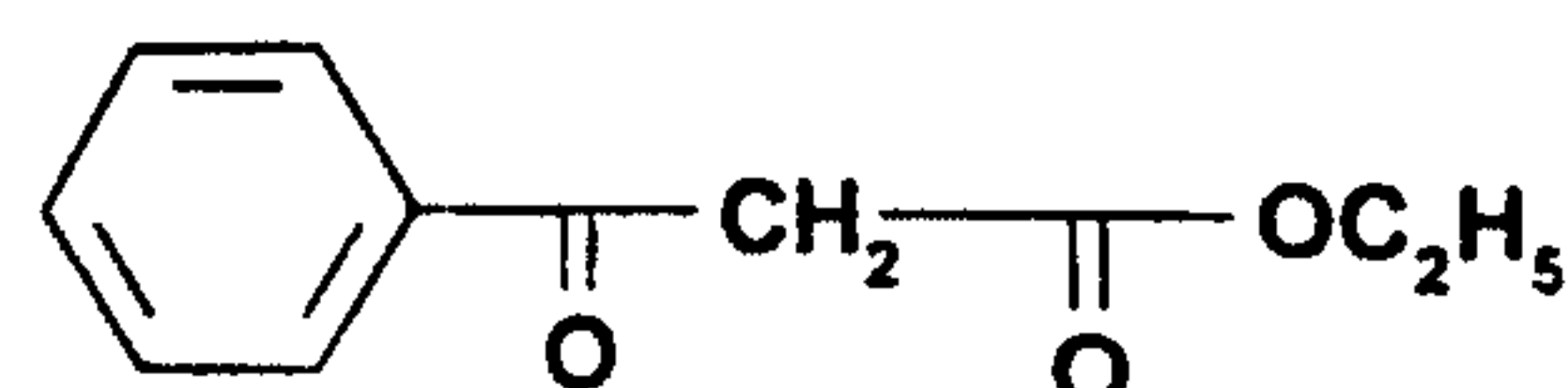
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par :



6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le photosensibilisateur est choisi parmi le groupe constitué de :



benzoylacétone;



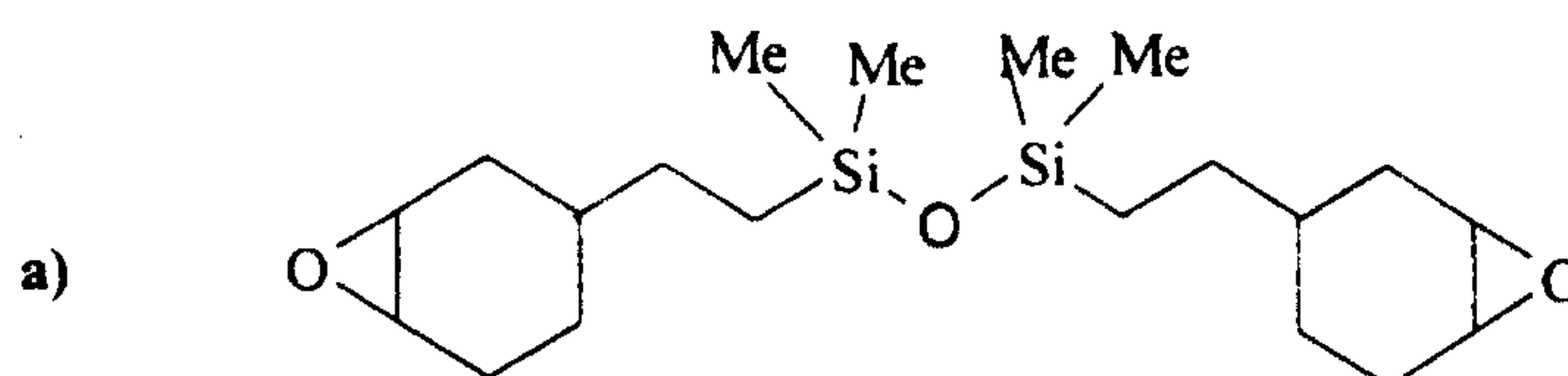
2-isopropylthioxanthone ;

1-chloro-4-propoxythioxanthone ;

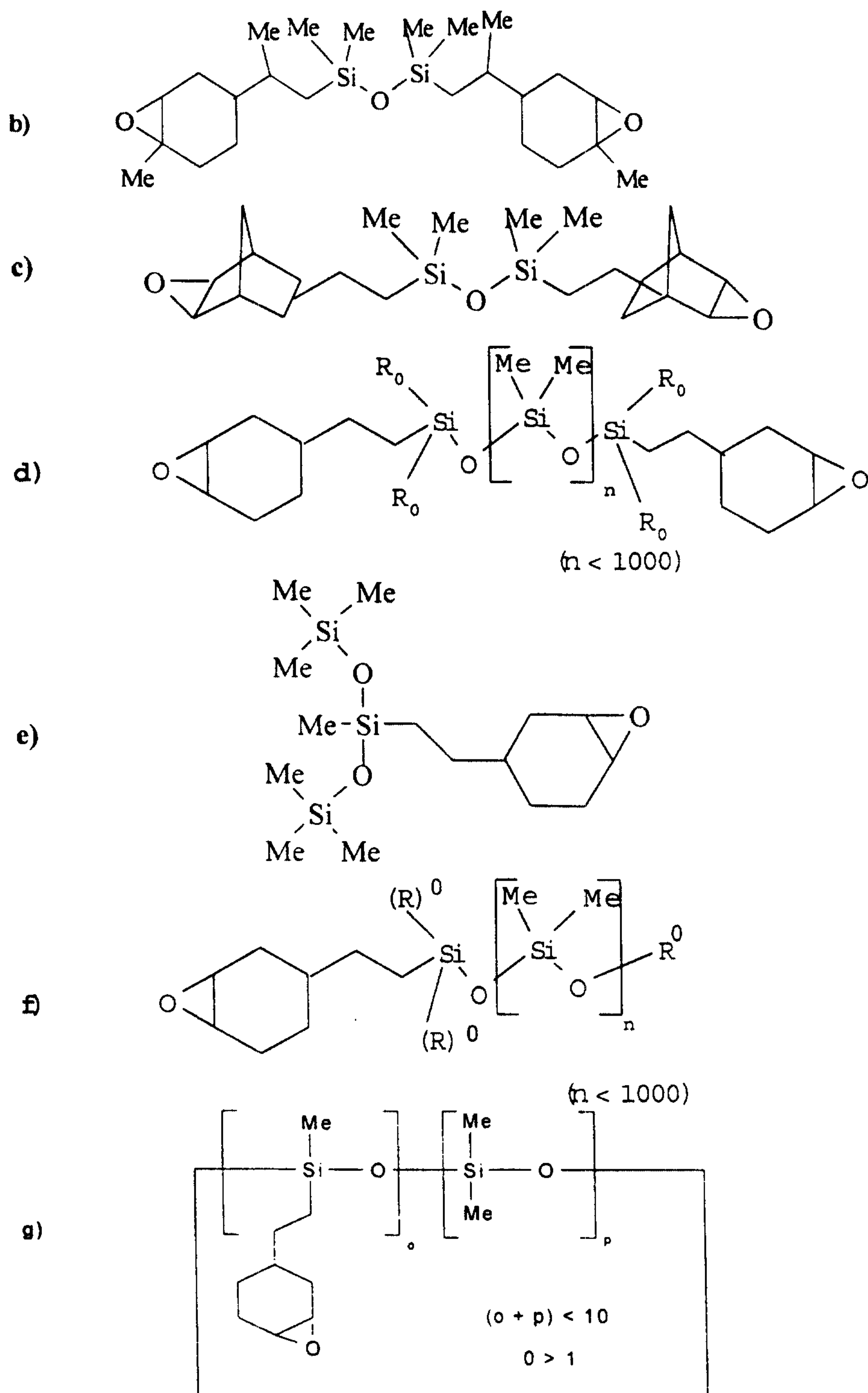
4-isopropylthioxanthone ;

et leur mélange.

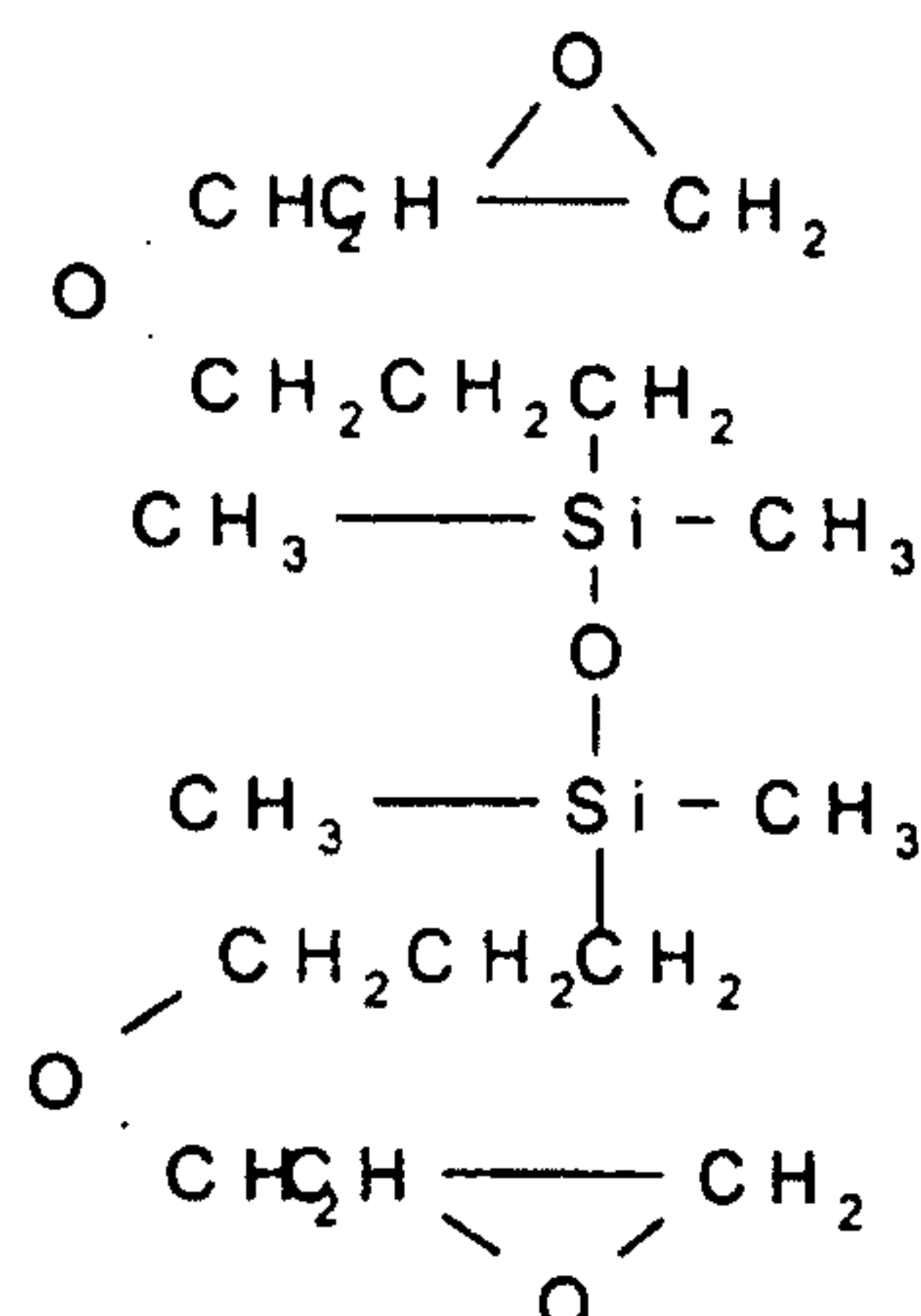
- 25 7. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone (1) est constituée par au moins une silicone de formule moyenne suivante :



- 34 -



h)



8. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.
- 5
9. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la restauration dentaire.
10. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 10
11. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.