



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013613A3

NUMERO DE DEPOT : 09800214

Classif. Internat. : A61K

Date de délivrance le : 07 Mai 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 18 Mars 1998 à 14H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GC CORPORATION
No. 76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : MODRIE Guy, S.A. NOVAGRAAF N.V., Boulevard du Souverain 7 -
B 1170 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION A BASE DE RESINE POUR OBTURATION DENTAIRE.

INVENTEUR(S) : Akahane Shoji, c/o GC Coporation, No.76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, Tokyo (JP); Yarimizu Hideki, c/o GC Corporation, No.76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, Tokyo (JP); Sato Hisashi, c/o GC Corporation, No.76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, Tokyo (JP); Hirota Kazuo, c/o GC Corporation, No.76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, Tokyo (JP)

PRIORITE(S) 19.03.97 JP JPA 8474397

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 07 Mai 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

PIECES DESCRIPTIVES D'INVENTION

TITRE DE L'INVENTION

COMPOSITION A BASE DE RESINE POUR OBTURATION DENTAIRE

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition à base de résine pour obturation dentaire utilisée principalement pour le scellement en dentisterie restauratrice, la construction pulpaire autour des cônes, pour obturer des petits trous ou des fissures, etc.

5

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Jusqu'ici, on a utilisé les résines composites dentaires ou les ciments au verre ionomère afin de restaurer les petites parties manquantes de la dent, la construction pulpaire autour des cônes après traitement du canal dentaire, etc. De même, des matériaux présentant une grande fluidité ajoutés aux résines composites dentaires ou aux ciments au verre ionomère, appelés joint dentaire, ont été utilisés pour obturer des petits trous et des fissures dans le but de prévenir des lésions carieuses.

15 Les résines composites dentaires présentent de telles propriétés qu'elles ont des caractéristiques mécaniques relativement élevées et qu'elles revêtent une teinte proche de celle de la dent et elles conviennent particulièrement bien à la restauration par obturation ou à la construction pulpaire autour des cônes.

20 D'un autre côté, bien que les ciments au verre ionomère soient moins bons que les résines composites dentaires en termes de caractéristiques mécaniques et esthétiques telles que la coloration ou l'aspect poli de la surface, ils présentent la propriété de libérer un ion fluor. L'ion fluor libéré remplace un groupe hydroxyle dans l'apatite présente dans la structure dentaire afin d'augmenter la résistance de l'apatite aux acides, amenant à la
25 prévention des lésions carieuses et rendant difficile l'apparition de caries

secondaires. En conséquence, les ciments au verre ionomère conviennent particulièrement bien pour la restauration par obturation ou l'obturation de petits trous et de fissures.

5 Ces dernières années, on a mis au point des matériaux présentant les propriétés non seulement de la résine composite dentaire, mais également du ciment au verre ionomère. Par exemple, les ciments au verre ionomère renforcés en résine sont ceux qui comprennent un ciment au verre ionomère dentaire comportant un monomère insaturé à double liaison qui lui est mélangé. Néanmoins, les ciments au verre ionomère renforcés en résine
10 ne présentent pas suffisamment de caractéristiques mécaniques par rapport aux résines composites dentaires. De plus, afin de fournir à la résine composite dentaire la capacité de libérer un ion fluor, on connaît un produit qui comprend une résine composite dentaire présentant un sel quaternaire d'ammonium d'acide fluorhydrique qui lui est mélangé, appelé composite compomère. Cependant, la stabilité de ce matériau dans une cavité buccale
15 est faible à cause de l'apport du sel quaternaire d'ammonium de l'acide fluorhydrique dans le mélange. En conséquence, on ne peut pas encore affirmer que le développement de matériaux réunissant à la fois les caractéristiques respectives de la résine composite dentaire et du ciment au
20 verre ionomère soit suffisant. En outre, les matériaux bénéficiant de propriétés cliniquement satisfaisantes n'ont pas encore été mis au point.

RESUME DE L'INVENTION

25 Dans de telles circonstances, un des buts de la présente invention est de fournir une composition à base de résine pour obturation dentaire réunissant des caractéristiques mécaniques et esthétiques supérieures comme dans la résine composite dentaire, et une aptitude à libérer un ion fluor comme dans le ciment dentaire au verre ionomère, et qui est
30 susceptible d'être utilisée convenablement pour une gamme étendue d'applications cliniques telles que l'obturation restauratrice des dents, la construction pulpaire autour des cônes, ou l'obturation de petits trous ou d'une fissure.

Pour atteindre l'objectif décrit ci-dessus, les inventeurs ont procédé à des recherches poussées et intensives. A la suite de celles-ci, on a découvert que lorsqu'un produit issu de la réaction entre une poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra et un acide organique présentant un ou plusieurs groupes carboxyles dans une seule molécule est présent dans une composition à base de résine pour obturation dentaire comprenant, comme composant de base, une résine composite dentaire présentant des caractéristiques mécaniques supérieures et une esthétique, non seulement on peut conférer une aptitude à libérer de manière effective un ion fluor, mais on peut également conserver les caractéristiques mécaniques supérieures et l'esthétique, tout cela débouchant sur l'accomplissement de l'invention.

En d'autres termes, la composition à base de résine pour obturation dentaire de l'invention comprend :

(A) Un produit issu de la réaction entre une poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra et un acide organique présentant un ou plusieurs groupes carboxyliques dans une seule molécule,

(B) un polymère insoluble dans le méthanol,

(C) un monomère comprenant au moins une double liaison insaturée et n'ayant aucun groupe acide, et

(D) un initiateur de polymérisation, et facultativement

(E) une charge qui est ajoutée, si nécessaire

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

La composition à base de résine pour obturation dentaire de l'invention sera décrite en détail ci-dessous par référence à chacun de ses composants constitutifs.

Le produit de réaction entre une poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra et un acide organique présentant un ou plusieurs groupes carboxyliques dans une seule molécule est le composant le plus caractéristique de la présente invention et

il a pour rôle de conférer une capacité de libérer un ion fluor à la composition à base de résine pour obturation dentaire de l'invention.

5 Dans le produit de réaction, la poudre de verre aux aluminosilicates présentant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra est une poudre de verre aux aluminosilicates capable de libérer un ion fluor, et plus spécifiquement, la poudre de verre aux aluminosilicates qui comprend de 20 à 50% en poids de SiO₂, de 20 à 40% en poids de Al₂O₃, de 15 à 40% en poids de SrO, de 1 à 20% en poids de F₂, et de 0 à 15% en poids de P₂O₅ en termes de quantités réduites et, de manière non substantielle, qui
10 contient non seulement des éléments métalliques alcalins tels que Li, Na, K, Rb, ou Cs mais également Be, Mg, ou Ba comme éléments métalliques alcalino-terreux comme décrit dans la Demande de la Publication du Brevet Japonais n° 55882/1995 peuvent être convenablement utilisés. Mentionnons au passage que cette poudre de verre a également l'avantage de pouvoir
15 fournir utilement des propriétés de contraste aux rayons X nécessaires du point de vue clinique dentaire. En outre, cette poudre de verre peut renfermer un élément métallique lanthanide tel que La, Gd, ou Yb, si désiré. Lorsque cette poudre de verre est contenue dans la composition à base de résine pour obturation dentaire sous forme de produit de réaction avec un
20 acide organique contenant un ou plusieurs groupes carboxyliques au sein d'une seule molécule, cela montre une capacité de libération d'un ion fluor. Cependant, au cas où cette poudre de verre serait contenue séparément, elle présente une telle propriété que la quantité d'ion fluor libérée est très faible.

25 Les types d'acide organique renfermant un ou plusieurs groupes carboxyles dans une seule molécule qui peuvent être utilisés dans cette invention comprennent l'acide L- aspartique, l'acide L-arginique, l'acide citrique, la glycine, l'acide glycolique, l'acide DL- glycérique, l'acide gluconique, l'acide glucuronique, l'acide glutarique, l'acide acétonedicarboxylique, l'acide tartrique, l'acide cyclopentane-
30 tétracarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide diéthylmalonique, l'acide L-cystéique, l'acide oxalique, l'acide sulfosalicylique, l'acide tartronique, l'acide tricarballylique, l'acide tétrahydrofuranne-tétracarboxylique, l'acide méso-

butane- 1,2,3,4- tétracarboxylique, l'acide trimellitique, l'acide lactique, l'acide benzène-pentacarboxylique, l'acide malonique, l'acide DL-mandélique, l'acide benzène-hexacarboxylique, et l'acide malique. On peut utiliser ces acides organiques seuls ou en mélange de deux ou de plusieurs. Une quantité appropriée d'acide organique qui peut être contenue dans le produit de réaction varie de 0,1 à 45%, en poids. Si la quantité d'acide organique est inférieure à 0,1% en poids, la quantité d'ion fluor libérée du produit de réaction est infime, tandis que si la quantité d'acide organique excède 45% en poids, l'acide organique libéré provoque un abaissement du pH de la composition à base de résine pour obturation dentaire, ou alors le produit de réaction tend à coaguler lors de la préparation. Remarquons au passage que même si des polymères tels que les acides polyacryliques peuvent être utilisés en tant qu'acide organique, dans ce cas-ci, ils peuvent provoquer la rétention des groupes carboxyles ou la rétention de l'eau dans un matériau polymérisé, conduisant à la diminution des propriétés mécaniques.

On peut réaliser la préparation du produit de réaction en suivant, par exemple, un procédé selon lequel une poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra est mélangée avec un solvant organique volatil tel que le méthanol, l'éthanol, ou le t-butanol afin de former une pâte. Ensuite, la pâte est mélangée et entre en réaction avec une solution aqueuse d'un acide organique renfermant un ou plusieurs groupes carboxyles dans une seule molécule, et le mélange de réaction doit alors reposer à la température ambiante, et il est ensuite séché à environ 120°C.

Remarquons au passage que comme la grosseur des particules de la poudre de verre influence la grosseur des particules du produit de réaction, et si la composition à base de résine pour obturation dentaire est utilisée pour une obturation en restauration dentaire, il est préférable d'opter pour une poudre de verre fine présentant un diamètre maximum de particule plus petit que 10µm et un diamètre moyen de particule plus petit que 5µm et en particulier, une poudre de verre ayant un diamètre de particule allant de 0,05 à 8µm et un diamètre moyen de particule allant de 0,1 à 2,0 µm du point de vue de l'esthétique telle que la surface lisse du matériau polymérisé.

Cependant, lorsque la poudre de verre est utilisée pour une construction pulpaire autour des cônes ou une obturation de petits trous ou d'une fissure, on peut même recourir à une granularité supérieure, et des particules qui ont un diamètre maximum plus petit que 50µm peuvent être utilisées.

5 Un tel produit de réaction joue un rôle dans la libération de l'ion fluor vers la résine. Une quantité appropriée de produit de réaction qui peut être contenue dans la composition à base de résine pour obturation dentaire selon cette invention varie de 5 à 85% en poids. Lorsque la quantité de produit de réaction est inférieure à 5% en poids, la quantité d'ion fluor libérée est faible, alors que si la quantité de produit de réaction excède 85%
10 en poids, son aptitude clinique aura tendance à diminuer.

Mentionnons au passage que le produit issu de la réaction entre une poudre de verre aluminosilicate renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra et un acide organique contenant un ou plusieurs
15 groupes carboxyles dans une seule molécule peut être apporté dans le mélange de la composition à base de résine pour obturation dentaire selon l'invention après avoir d'abord subi des modifications avec un composé alcoxy. Les types de composés alcoxy que l'on peut employer à des fins de modification dans cette invention comprennent des alcoxysilanes contenant
20 des doubles liaisons insaturées telles que le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane, le 3-méthacryloxypropyl triéthoxysilane, le 3-acryloxypropyl triméthoxysilane, le 3-méthacryloxypropylméthyl diméthoxysilane, le 3-méthacryloxypropylméthyl diéthoxysilane, le 3-acryloxypropylméthyl diméthoxysilane, le 2-méthacryloxyéthoxypropyl triméthoxysilane, le vinyl
25 triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, ou le vinyl tris(2-méthoxyéthoxy)silane; des alcoxysilanes contenant un groupe glycidoydique tels que le 2-(3,4-époxy cyclohexyl) éthyl triméthoxysilane, le 3-glycidoxypropyl triméthoxysilane, le 3-glycidoxypropyl-méthyl diméthoxysilane, le 3-glycidoxypropylméthyl diéthoxysilane, ou le 3-glycidoxypropyl triéthoxysilane; des alcoxysilanes contenant un groupe
30 amine tel que le N-2-(aminoéthyl)-3-aminopropyl triméthoxysilane, le N-2-(aminoéthyl)-3-aminopropyl triéthoxysilane, le 3-aminopropyl triméthoxysilane, le 3-aminopropyl triéthoxysilane, ou le N-phényl-3-

aminopropyl triméthoxysilane; et des alcoxysilanes contenant un groupe mercapto tel que le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane ou le 3-mercaptopropyl triéthoxysilane. Les types d'agents de couplage au titanate renfermant une double liaison insaturée que l'on peut utiliser dans la présente invention comprennent l'isopropyl diméthacryl isostéaryl titanate, l'isopropyl diacryl isostéaryl titanate, l'isopropyl triméthacryl titanate, l'isopropyl triacryl titanate, l'oxyacétyl diméthacryl titanate, et l'oxyacétyl diacryl titanate. Les types d'agents de couplage au titanate renfermant un groupe amine que l'on peut utiliser dans cette invention comprennent l'isopropyl tri(N-diéthylamino) titanate, l'isopropyl tri(2-aminobenzoyl)titanate, l'isopropyl tri(tetraéthylènetriamine) titanate, l'isopropyl 4-aminobenzènesulfonyl di(dodécylbenzènesulfonyle) titanate, et l'isopropyl di(4-aminobenzoyl) isostéaryl titanate. On les choisit en fonction de la complexité du monomère, et en particulier, des composés alcoxy renfermant une double liaison insaturée sont utilisés seuls ou mélangés, si désiré. En plus des composés énumérés plus haut, on peut également utiliser des composés qui ne renferment pas de groupe fonctionnel, si ce n'est un groupe alcoxy, comme le méthyl triméthoxysilane, le diméthyl diméthoxysilane, le phényl triméthoxysilane, le diphényl diméthoxysilane, le méthyl triéthoxysilane, le diméthyl diéthoxysilane, le phényl triéthoxysilane, le diphényle diéthoxysilane, l'isobutyl triméthoxysilane, le décyl triméthoxysilane, tétraéthoxysilane, ou tétraméthoxysilane.

Ces composés alcoxy modifient le produit de réaction et atténuent une différence dans l'indice de réfraction entre la résine matrice et le produit de réaction, provoquant ainsi des effets tels que donner une semi-transparence adéquate au matériau polymérisé et rendre également les caractéristiques mécaniques stables. Remarquons au passage que le composé alcoxy est employé habituellement en des quantités variant de 0,1 à 100 parties en poids en fonction des 100 parties en poids du produit de réaction.

Le polymère insoluble dans le méthanol, le monomère renfermant au moins une double liaison insaturée et n'ayant aucun groupe acide, l'initiateur de polymérisation, la charge à ajouter, si on le désire, et le reste

représentent chacun un composant du matériau à base de résine généralement utilisé en dentisterie. Parmi ces derniers, le polymère insoluble dans le méthanol joue un rôle dans la bonne application de la résine ; des exemples concrets de cela comprennent de la poudre de polymérisation granulée telle que le méthacrylate de polyméthyle, le copolymère méthacrylate de 2-hydroxyéthyl-méthacrylate de méthyle, le copolymère styrène-anhydride maléique, le polymère acrylique, ou le copolymère acide acrylique-acide maléique, de la poudre broyée d'un polymère en vrac, et de la poudre de polymère émulsionné. On peut utiliser ces composés seuls ou à deux ou en mélange de plusieurs d'entre eux. Une quantité adéquate de polymère insoluble dans le méthanol utilisable dans la présente invention varie de 0,1 à 20% en poids dans la composition à base de résine pour obturation dentaire. Si la quantité de polymère insoluble dans le méthanol est inférieure à 0,1% en poids, on n'atteint pas une bonne capacité, alors que si elle excède 20% en poids, les propriétés mécaniques auront tendance à s'amoinrir.

Le monomère qui renferme au moins une double liaison insaturée et qui ne présente aucun groupe acide constitue la matrice de la résine, et les monomères ou les résines qui renferment au moins une double liaison insaturée tels que les polyesters insaturés sont utilisés en général pour de tels monomères. Voici quelques exemples de ces derniers : le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyl, le méthacrylate de 3-hydroxypropyl, le méthacrylate de 2-hydroxypropyl, le 2-hydroxy-1,3-diméthacryloxypropane, le méthacrylate de n-butyl, le méthacrylate d'isobutyl, le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de 2-méthoxyéthyl, le méthacrylate de 2-éthylhexyl, le méthacrylate de benzyle, le méthacrylate de phényle, le méthacrylate de phénoxyéthyle, le 2,2-bis(méthacryloxyphényl)propane, le 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane, le 2,2-bis(4-méthacryloxy-diéthoxyphényl)propane, le 2,2-bis(4-méthacryloxy-polyéthoxyphényl)propane, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de butylène glycol, le diméthacrylate de

néopentylglycol, le diméthacrylate de 1,3-butanediol, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate de 1,6 hexanédiol, le triméthacrylate de triméthylol-propane, le triméthacrylate de triméthyloléthane, le triméthacrylate de pentaérythritol, le triméthacrylate de triméthylolméthane, le tétraméthacrylate de pentaérythritol, et des acrylates correspondant à ces méthacrylates. En outre, on peut aussi énumérer des méthacrylates ou des acrylates renfermant une liaison uréthane dans une seule molécule, de manière plus spécifique un dicarbamate de di-2-méthacryloxyéthyl-2,2,4-triméthylhexaméthylène et des acrylates correspondants. Des méthacrylates ou acrylates peuvent s'utiliser seuls ou à deux ou en combinaison de plusieurs.

En guise d'initiateur de polymérisation, un initiateur de photopolymérisation qui provoque une réaction de polymérisation par irradiation au moyen d'une lumière ou d'un initiateur de polymérisation chimique qui provoque une réaction de polymérisation par une réaction d'oxydoréduction ou similaires peuvent être utilisés.

Comme initiateur de photopolymérisation, on peut employer un activateur et un agent réducteur combinés. Les types d'activateur que l'on peut utiliser pour cette invention comprennent la camphroquinone, le benzile, le diacétyl, le diméthyl benzyl cétal, le diéthyl benzyl cétal, le di (2-méthoxyéthyl) benzyl cétal, le 4,4'-diméthylbenzyl-diméthyl cétal, l'antraquinone, la 1-chloroantraquinone, la 2-chloroantraquinone, la 1,2-benzantraquinone, la 1-hydroxyantraquinone, la 1-méthylantraquinone, la 2-éthylantraquinone, la 1-bromoantraquinone, la thioxanthone, la 2-isopropylthioxanthone, la 2-nitrothioxanthone, la 2-méthylthioxanthone, la 2,4-diméthylthioxanthone, la 2,4-diéthylthioxanthone, la 2,4-diisopropylthioxanthone, la 2-chloro-7-trifluoromééthylthioxanthone, la thioxanthone-10,10-dioxyde, la thioxanthone-10-dioxyde, le méthyl éther de benzoïne, l'éthyl éther de benzoïne, l'isopropyl éther, l'isobutyl éther de benzoïne, la benzophénone, la bis (4-diméthylaminophényle)cétone, la 4,4'-bisdiéthyl-aminobenzophénone, les oxydes d'acylphosphine tels que l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzol) diphenylphosphine, et des composés renfermant

des groupes azides. Ces composés peuvent s'utiliser seuls ou à deux ou en combinaison de plusieurs.

5 Comme agent réducteur, on peut employer les amines tertiaires et similaires. Les types d'amines tertiaires adéquates que l'on peut utiliser comprennent la N,N-diméthyl-p-toluidine, le méthacrylate de N,N-
10 diméthylaminoéthyle, la triéthanolamine, le 4-diméthylaminobenzoate de méthyle, le 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle, et le 4-diméthylaminobenzoate d'isoamyle. De plus, le peroxyde de benzoyle, les dérivés du sulfinatate de sodium, ou les composés organométalliques peuvent être employés à titre d'agent réducteur.

15 Une composition à base de résine pour obturation dentaire du type à photopolymérisation obtenue en formant un tel initiateur de polymérisation est à même de subir une réaction de photopolymérisation par irradiation au moyen de rayons de lumière actiniques tels les rayons de lumière ultraviolets ou visibles. Les types de sources de lumière utilisables dans cette invention comprennent une variété de lampes au mercure comme celles à très haute, haute, moyenne et basse pression, les lampes chimiques, les lampes à arc de carbone, les lampes halogènes, les fluorescentes, les lampes au tungstène, au xénon, et les lasers à l'ion argon.

20 En outre, les types d'initiateurs de polymérisation chimique que l'on peut employer comprennent une combinaison de peroxyde de benzoyle et d'amine tertiaire, une combinaison de peroxyde de benzoyle et de N-phénylglycine, une combinaison de peroxyde de benzoyle et de p-toluènesulfinatate de sodium, une combinaison de peroxyde de benzoyle et de benzènesulfinatate de sodium, une combinaison de peroxyde de benzoyle, de p-toluènesulfinatate de sodium ou de benzènesulfinatate de sodium et d'une
25 amine tertiaire aromatique, une combinaison de peroxosulfate de potassium et d'une amine tertiaire aromatique, et une combinaison de peroxosulfate de sodium et d'une amine tertiaire aromatique.

30 De plus, si on le désire, la composition à base de résine pour obturation dentaire de l'invention peut contenir une charge. Les types de charge que l'on peut employer comprennent la silice colloïdale, la poudre de verre au baryum et la poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au

moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra. On utilise la charge pour conférer des propriétés mécaniques ou une viscosité qui convient aux différentes applications de la composition à base de résine pour obturation dentaire. Ces composés peuvent s'utiliser seuls ou à deux ou en combinaison de plusieurs. Remarquons au passage que si la charge est constituée de poudre de verre au baryum ou de poudre de verre aux aluminosilicates, on peut la modifier avec un composé alcoxy comme décrit ci-dessus comme dans le cas du produit de réaction. Lorsque le composé alcoxy est choisi convenablement et utilisé en fonction du monomère afin d'être complexe, en général, des composés alcoxy renfermant au moins une liaison double insaturée sont adéquatement employés.

[Exemples]

On décrit l'invention plus en détail ci-dessous avec des références aux Exemples suivants, mais il ne faut pas en conclure qu'elle y est limitée. Pour chacun des Exemples et des Exemples Comparatifs montrés au Tableau 1 ci-dessous, la résistance à la flexion, la rugosité de la surface, la quantité d'ions fluor libérés, et le pH ont été respectivement mesurés.

Poudre G1 :

Sur la base de la description de l'Exemple 2 de la Demande de Brevet Japonais publiée n° 55882/1995, 34,0 g de kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 25,8 g de carbonate de strontium (SrCO_3), 15,6 g de phosphate d'aluminium (AlPO_4), 13,3 g de fluorure d'aluminium (AlF_3), et 11,3 g de sable silicieux (SiO_2) ont été chacun pesés et mélangés énergiquement, le mélange a ensuite été mis à fondre dans un creuset en platine en l'y maintenant durant 3 heures à une température de 1.250°C , on l'a ensuite trempé et broyé afin de préparer une poudre de verre présentant une grosseur de particules maximum de $45\mu\text{m}$ et une grosseur de particules moyenne de $12,2\mu\text{m}$.

Poudre G2 :

Sur la base de la description de l'Exemple 4 de la Demande de Brevet Japonais publiée mentionnée ci-dessus, 45,4 g de kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 8,1 g de sable silicieux (SiO_2), 20,2 g de carbonate de

strontium (SrCO_3), 8,8 g de fluorure de calcium (CaF_2), 6,8 g de fluorure d'aluminium (AlF_3), et 10,7 g d'hydrogénophosphate de potassium ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ont été chacun pesés et mélangés énergiquement, le mélange a ensuite été mis à fondre dans un creuset en céramique en l'y maintenant durant 5 heures à une température de 1.150°C , on l'a ensuite trempé et broyé afin de préparer une poudre de verre présentant une grosseur maximum de particule de $5\mu\text{m}$ et une grosseur moyenne de particule de $1,1\mu\text{m}$.

10 [Préparation du Produit de Réaction]

Chacune des poudres de verre décrites ci-dessus (G1 et G2) a été mise en suspension dans de l'éthanol afin de former une pâte, qui était ensuite ajoutée et mélangée à une solution aqueuse d'un acide organique comme décrit au Tableau 1 ci-dessous. On a laissé reposer le mélange à température ambiante durant 12 heures et on l'a séché à 120°C afin de préparer un produit réactionnel.

[Modification avec un Composé Alcoxy]

Chacun des produits réactionnels a été mis en suspension dans un alcool afin de former une bouillie, à laquelle on a ensuite ajouté, un à un, un composé alcoxy comme décrit au Tableau 1 ci-dessous et une solution aqueuse d'acide acétique dont le pH se situait entre 3 et 4. Après plusieurs heures, on a fait passer la bouillie ainsi obtenue par un tuyau chauffant et on l'a vaporisée dans une atmosphère à pression réduite, modifiant ainsi sa surface. Puisque le composé alcoxy n'avait d'autre groupe organique substituant que le groupe alcoxy, la poudre obtenue a été chauffée graduellement à 400°C maximum, et sa surface a ainsi été modifiée avec un composé alcoxy comportant un groupe organique fonctionnel. Lorsque le produit de réaction avec l'acide organique a été modifié avec le composé alcoxy, on a procédé au séchage à une température de 150°C ou inférieure. Notons au passage que l'on a réalisé la modification de la poudre de verre utilisée comme charge avec le composé alcoxy d'une façon similaire.

[Préparation de la composition à base de résine pour obturation dentaire]

5 Les ratios de composition du produit de réaction, le polymère, le monomère, et la charge de chacun des Exemples et des Exemples Comparatifs sont décrits au Tableau 1 ci-dessous. 100 parties en poids au total de ces composants furent ajoutées et mélangées à chacune des 0,2 parties en poids de la camphroquinone et 1,0 parties en poids de N,N-diméthylaminoéthyl méthacrylate comme initiateur de photopolymérisation
10 afin de préparer une composition à base de résine pour obturation dentaire du type à photopolymérisation.

Des tests comparatifs portant sur les compositions à base de résine pour obturation dentaire des Exemples respectifs et des Exemples Comparatifs ont été réalisés selon les façons suivantes. On a résumé les résultats de ces tests et ils apparaissent au Tableau 1 ci-dessous.
15

Résistance à la flexion :

Chacune des compositions des Exemples et des Exemples Comparatifs a été placée dans un moule de dimensions de 2 mm x 2 mm x 25 mm, pressée pour s'adapter à une feuille de verre au travers d'un Cellophane, et ensuite polymérisée par irradiation avec une lumière durant
20 60 secondes au moyen d'un appareil irradiant à rayons lumineux visibles (un nom commercial : New Light VL-II, fabriqué par GC Corporation) du dessus et sur un seul côté. L'échantillon obtenu était alors plongé dans de l'eau distillée à 37°C durant 24 heures et soumis à un test de flexion en 3 points
25 au moyen d'un testeur de flexion (un nom commercial : Autograph, fabriqué par Shimadzu Corporation) avec une ouverture de 20mm à une vitesse de tête à balayage transversal de 1mm/min.

Rugosité de la surface :

Chacune des compositions des Exemples et des Exemples Comparatifs a été placée dans un moule de dimensions 15 mm x 15 mm x 2 mm, pressée pour s'adapter à une feuille de verre au travers d'un Cellophane, et ensuite polymérisée par irradiation avec une lumière durant
30 60 secondes au moyen d'un appareil irradiant à rayons lumineux visibles (un

nom commercial : New Light VL-II, fabriqué par GC Corporation) du dessus et sur un seul côté. Par la suite, on a poli la surface irradiée à l'aide d'un papier émeri #600 et on l'a soumise à une abrasion en la frottant successivement au moyen d'une pâte à base d'eau de sable polissant (fin) pour la prothèse dentaire et une pâte à base d'eau d'alumine (0,3 µm) pour finir. On a mesuré la rugosité de la surface achevée, soumise à une abrasion, à l'aide d'un testeur de rugosité de surface (fabriqué par Kosaka Kenkyusho K.K.) en termes de rugosité d'une moyenne en 10 points.

Quantité d'ions fluor libérés :

Un moule préparé en faisant adhérer un cercle de résine acrylique présentant un diamètre de 6mm et une hauteur de 1mm à une feuille de résine acrylique, contrôlant de cette façon sa surface exposée a été rempli avec chacune des compositions des Exemples et des Exemples Comparatifs et polymérisé au moyen d'un appareil irradiant à rayons lumineux visibles (un nom commercial : New Light VL-II, fabriqué par GC Corporation). L'échantillon ainsi obtenu était alors plongé dans de l'eau distillée (8 ml, 37°C) et la force de l'ion fluor était alors mesurée au moyen d'un équipement de mesure d'ion fluor (un nom commercial : IM-40S, fabriqué par Toa Denpa Kogyo K.K.). Le Tableau 1 montre les valeurs obtenues 7 jours après le début de l'immersion.

Mesure du pH :

Un moule préparé en faisant adhérer un cercle de résine acrylique présentant un diamètre de 6mm et une hauteur de 1mm à une feuille de résine acrylique, contrôlant de cette façon sa surface exposée a été rempli avec chacune des compositions des Exemples et des Exemples Comparatifs et polymérisé (durci) au moyen d'un appareil irradiant à rayons lumineux visibles (un nom commercial : New Light VL-II, fabriqué par GC Corporation). L'échantillon ainsi obtenu était alors plongé dans de l'eau distillée (8 ml, 37°C) et la force de l'ion hydrogène était alors mesurée au moyen d'un équipement de mesure d'ion hydrogène (un nom commercial : F-23, fabriqué par Horiba, Ltd.), au moyen duquel la force de l'acide était définie comme étant un index. Le Tableau 1 montre les valeurs obtenues 7 jours après le

09800214

15

début de l'immersion. Il est à noter que l'eau distillée utilisée avait un pH de 6,3.

Tableau 1

| Exemple | Produit de réaction (poids en %) [Poudre de verre (parties en poids)/Acide Organique/Composé Alcoxy] | Polymère (poids en %) | Charge (poids en %) (Type de Charge (parties en poids)) | Monomère (poids en %) (Type de Monomère (parties en poids)) | Résistance à la Flexion (MPa) | Rugosité de la Surface (μm) | Ion Fluor ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | pH | Remarques |
|------------|---|--------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----|--------------------------------------|
| Exemple 1 | 73 (G2:76/Tart:24/ TEOS:3;3-MPTMS:2) | 2 (PMMA) | 1 (Silice Colloïdale) | 24 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 145 | 0,2 | 121 | 5,9 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 2 | 75 (G2:86/TTR:14/ TEOS:3;3-MPTMS:2;3- APTMS:0,2) | 1,5 (PMMA) | 0,5 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-MEPP:30;GMA: 20;UDMA:20;2-HEMA: 10) | 155 | 0,3 | 89 | 5,7 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 3 | 71 (G2:75/THFC:25/ TEOS:3;3-MPTMS:2) | 3 (PEMA) | 3 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-20HMPPOP:62; TEGDMA:38) | 144 | 0,3 | 111 | 6,1 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 4 | 74 (G2:88/BzC6:12/ TEOS:3;3-MPTMS:3) | 1 (PEMA) | 3 (Silice Colloïdale) | 22 (Bis-MEPP:80;2- HPMA:20) | 154 | 0,2 | 93 | 6,0 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 5 | 74 (G2:98/Cir:2/TEOS: 2;3-MPTMS:2) | 1 (PMEA) | 3 (Silice Colloïdale) | 22 (Bis-MEPP:30; UDMA:40;3-HPMA:30) | 159 | 0,2 | 33 | 5,9 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 6 | 71 (G2:94/TCAR:6/3- MPTMS:4) | 3 (PMMA) | 2 (Silice Colloïdale) | 24 (Bis-MEPP:30; UDMA:40;2-HPMA:30) | 133 | 0,2 | 42 | 5,8 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 7 | 78,1 (G2:76/Tart:22;L- As:2/TEOS:3;3-MPTMS: 2) | 0,1 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 21,6 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 146 | 0,3 | 122 | 5,7 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 8 | 72,6 (G2:86/TTR:12;L- Ag:2/TEOS:2;3-MPTMS: 0,2) | 5 (PMEA) | 0,4 (Silice Colloïdale) | 21,6 (Bis-MEPP:20; UDMA:50;2-HEMA:30) | 122 | 0,2 | 72 | 5,9 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 9 | 71,7 (G2:76/TTR:12;L- GN:6/TEOS:3;3- MPTMS:2) | 6 (PEMA) | 0,5 (Silice Colloïdale) | 21,8 (Bis-20HMPPOP: 62;TEGDMA:38) | 125 | 0,2 | 77 | 5,2 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 10 | 74,8 (G2:95/BzC6:4; GOL:1/3-MPTMS:4) | 1 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 24 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 151 | 0,3 | 39 | 5,6 | Bon en obturation restauration |

Tableau 1 (Suite)

| Exemple | Produit de réaction (poids en %) [Poudre de verre (parties en poids)/Acide Organique/Composé Alcoxy] | Polymère (poids en %) | Charge (poids en %) (Type de Charge (parties en poids)) | Monomère (poids en %) (Type de Monomère (parties en poids)) | Résistance à la Flexion (MPa) | Rugosité de la Surface (μm) | Ion Fluor ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | pH | Remarques |
|------------|---|--------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----|--------------------------------------|
| Exemple 11 | 77,1 (G2:90/Tart:8;DL-G: 2/TEOS:3;3-MPTMS:2) | 0,5 (PMMA) | 0,8 (Silice Colloïdale) | 21,6 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 143 | 0,2 | 55 | 5,2 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 12 | 74,3 (G2:86/TTR:8;GLC: 2/3-MPTMS:4;3-APTMS: 0,2) | 2,7 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 22,8 (Bis-MEPP:45; UDMA:45;2-HEMA:10) | 136 | 0,3 | 68 | 6,1 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 13 | 70,4 (G2:90/THTFC:6; GlcUA:4/TEOS:3;3- MPTMS:2) | 6 (PEMA) | 1,8 (Silice Colloïdale) | 21,8 (Bis-20HMPOPP; 62;TEGDMA:38) | 133 | 0,2 | 45 | 6,0 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 14 | 72 (G2:94/BzC6:5;GLT:1 /TEOS:3;3-MPTMS:2) | 3,8 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 24 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 123 | 0,3 | 39 | 6,1 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 15 | 74,1 (G2:90/Tart:8;AdC: 2/TEOS:3;3-MPTMS:2) | 1,2 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 24,5 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 121 | 0,2 | 40 | 5,6 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 16 | 76 (G2:90/TTR:8;cpC:2 /3-MPTMS:2;3-APTMS: 0,2) | 0,8 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-MEPP:45; UDMA:45;2-HEMA:10) | 120 | 0,2 | 55 | 5,7 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 17 | 77,1 (G2:76/THTFC:4; dGL:1/TEOS:0,2;3- MPTMS:4) | 0,8 (PEMA) | 0,3 (Silice Colloïdale) | 21,8 (Bis-20HMPOPP; 62;TEGDMA:38) | 126 | 0,2 | 53 | 5,7 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 18 | 68 (G2:76/BzC6:10; dEIM:6/TEOS:3;3- MPTMS:2) | 8,8 (PEMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 120 | 0,2 | 61 | 5,9 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 19 | 64 (G2:94/Tart:4;L-Cys:2 /TEOS:0,5;3-MPTMS:6) | 1 (PMMA) | 12 (G2100;3- MPTMS:2) | 23 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 141 | 0,2 | 33 | 6,1 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 20 | 73 (G2:95/TTR:4;Ox:1/ 3-MPTMS:2;3-APTMS: 0,2) | 3,8 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-MEPP:45; UDMA:45;2-HEMA:10) | 122 | 0,2 | 38 | 6,1 | Bon en obturation restauration |

Tableau 1 (Suite)

| Exemple | Produit de réaction (poids en %) [Poudre de verre (parties en poids)/Acide Organique/Composé Alcoxy] | Polymère (poids en %) | Charge (poids en %) (Type de Charge (parties en poids)) | Monomère (poids en %) (Type de Monomère (parties en poids)) | Résistance à la Flexion (MPa) | Rugosité de la Surface (μm) | Ion Fluor ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | pH | Remarques |
|------------|---|--------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----|--------------------------------------|
| Exemple 21 | 72 (G2:86/THFTC:10; SuSA:2/TEOS:5;3- MPTMS:2) | 1,8 (PEMA) | 0,6 (Silice Colloïdale) | 25,6 (Bis-20HMPOPP: 62;TEGDMA:38) | 120 | 0,3 | 40 | 5,8 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 22 | 55 (G2:94/BzC6:4; mBTC:2/3-MPTMS:4) | 4 (PMMA) | 17 (G2:100;3- MPTMS:6) | 24 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 131 | 0,2 | 31 | 6,2 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 23 | 33 (G1:76/Tart:20;TMRT: 4/TEOS:10;3-MPTMS:4) | 1 (PMMA) | 44,6 (G2:100;3- MPTMS:6) | 21,4 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 149 | 6,8 | 34 | 5,7 | Bon en construction pulpaire |
| Exemple 24 | 76,4 (G2:86/TTR:8;Lac: 6/3-MPTMS:2;3-APTMS: 0,2) | 0,5 (PMMA) | - | 23,1 (Bis-MEPP:45; UDMA:45;2-HEMA:10) | 131 | 0,3 | 57 | 5,8 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 25 | 66,4 (G2:80/THFTC:18; MLN:2/TEOS:3;3- MPTMS:2) | 2,3 (PEMA) | 8,5 (G2:100;3- MPTMS:6) | 22,8 (Bis-20HMPOPP:40; 62;TEGDMA:38) | 121 | 0,4 | 73 | 5,7 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 26 | 66,2 (G2:92/BzC6:7;DL- M:1/TEOS:3;3-MPTMS: 0,2) | 0,4 (PMMA) | 12,2 (G2:100;3- MPTMS:6) | 21,2 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-HEMA:20) | 151 | 0,3 | 35 | 5,9 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 27 | 71,1 (G1:90/Tart:8;Mat:2 /3-MPTMS:2;3-APTMS: 0,2) | 10 (PSMA) | - | 18,9 (Bis-MEPP:45; UDMA:45;BG:10) | 140 | 6,7 | 41 | 5,7 | Bon en construction pulpaire |
| Exemple 28 | 76 (G2:57/Tart:30;TTR: 3;THFTC:10/TEOS:10; 3-MPTMS:4) | 0,6 (PEMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23,2 (Bis-20HMPOPP: 62;TEGDMA:38) | 143 | 0,3 | 131 | 5,5 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 29 | 72 (G2:76/Tart:10; THFTC:4;BzC6:6/TEOS: 3;3-MPTMS:2) | 3,8 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 24 (Bis-MEPP:40; UDMA:20;2-OHDMPP: 20) | 136 | 0,3 | 112 | 6,1 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 30 | 76 (G2:99,9/Tart:0,1/3- MPTMS:2,0) | 0,8 (PEMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-20HMPOPP:62; TEGDMA:38) | 140 | 0,2 | 21 | 6,1 | Bon en obturation restauration |

Tableau 1 (Suite)

| | Produit de réaction (poids en %) [Poudre de verre (parties en poids)/Acide Organique/Composé Alcoxy] | Polymère (poids en %) | Charge (poids en %) (Type de Charge (parties en poids)) | Monomère (poids en %) (Type de Monomère (parties en poids)) | Résistance à la Flexion (MPa) | Rugosité de la Surface (μm) | Ion Fluor ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | pH | Remarques |
|------------|---|--------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----|--|
| Exemple 31 | 77,2 (G2:96/Tart:4/3- MPTMS:2) | 0,1 (PEMA) | 0,2 (Slice Colloïdale) | 22,5 (Bis-20HMPOPP; 62;TEGDMA:38) | 121 | 0,2 | 34 | 6,0 | Bon en obturation restauration |
| Exemple 32 | 56,2 (G1:96/Tart:4/ TEOS:5:3-MPTMS:3) 28,4 (G2:96/Tart:4/ TEOS:5:3-MPTMS:3) | 0,5 (PEMA) | 0,2 (Slice Colloïdale) | 14,5 (Bis-MEPP:33; UDMA:38;TEGDMA: 29) | 161 | 6,8 | 40 | 5,9 | Bon en construction pulpaire |
| Exemple 33 | 5,0 (G1:55/THFC:45/ TEOS:3:3-MPTMS:2) | 0,5 (PEMA) | 0,2 (Slice Colloïdale) 56,3 (G2) | 36,2 (UDMA:33; TEGDMA:38;2-HEMA: 29) | 117 | 1,9 | 17 | 6,2 | Bon matériau d'obturation pour trous et fissure |
| Exemple 34 | 22 (G2:90/Tart:10/ TEOS:3:3-MPTMS:3) | 0,4 (PEMA) | 37,4 (G2:100;TEOS: 15;3-MPTMS:3) | 40,2 (Bis-MEPP:33; UDMA:38;TEGDMA: 29) | 149 | 0,2 | 69 | 6,0 | Bon matériau d'obturation pour trous et fissure |
| Exemple 35 | 75,8 (G2:65/Tart:35/ TEOS:50:3-MPTMS:15) | 1 (PMMA) | 0,2 (Slice Colloïdale) | 23 (Bis-MEPP:33; UDMA:38;TEGDMA: 29) | 141 | 0,3 | 39 | 5,9 | Bon en obturation restauration |

Tableau 1 (Suite)

| | Produit de réaction (poids en %) [Poudre de verre (parties en poids)/Acide Organique/Composé Alcoxy] | Polymère (poids en %) | Charge (poids en %) (Type de Charge (parties en poids)) | Monomère (poids en %) (Type de Monomère (parties en poids)) | Résistance à la Flexion (MPa) | Rugosité de la Surface (μm) | Ion Fluor ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | pH | Remarques |
|-------------------------|---|--------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----|--|
| Exemple 1 Comparatif | 77 (G2:100/3-MPTMS:2) | 0,8 (PEMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 22 (Bis-MEPP:33; UDMA:38;TEGDMA: 29) | 149 | 0,2 | Moins que la limite de détection | 6,2 | Pas de libération d'ion fluor |
| Exemple 2 Comparatif | 2,3 (G2:90/Tart:10/3- MPTMS:3) | 0,8 (PEMA) | 76,1 (G2:100;3- MPTMS:4) | 23 (Bis-MEPP:20; UDMA:46;2-HEMA:34) | 150 | 33 | 0,3 | 5,9 | Libération difficile d'un ion fluor |
| Exemple 3 Comparatif | 76 (G2:52/Tart:48/ TEOS:3;3-MPTMS:3) | 1 (PEMA) | - | 23 (Bis-MEPP:20; UDMA:46;2-HEMA:34) | 98 | 8,6 | 71 | 1,1 | Le pH était bas |
| Exemple 4 Comparatif | 76 (G2:99,96/Tart:0,04/ TEOS:3;3-MPTMS:3) | 0,8 (PEMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23 (Bis-MEPP:20; UDMA:46;2-HEMA:34) | 152 | 0,2 | 0,05 | 6,2 | Libération difficile d'un ion fluor |
| Exemple 5 Comparatif | 76 (G1:96/Tart:4/TEOS: 3;3-MPTMS:3) | 0,04 (PMMA) | 0,2 (Silice Colloïdale) | 23,76 (Bis-MEPP:20; UDMA:46;2-HEMA:34) | 157 | 0,2 | 33 | 5,8 | La composition à base de résine était gluante et peu maniable |
| Exemple 6 Comparatif | 52 (G1:96/Tart:4/TEOS: 3;3-MPTMS:3) | 23 (PMMA) | - | 25 (Bis-MEPP:20; UDMA:46;2-HEMA:34) | 65 | 0,6 | 27 | 6,1 | La composition à base de résine présentait de faibles caractéristiques mécaniques |

Tableau 1 (Suite)

| | Produit de réaction (poids en %) [Poudre de verre (parties en poids)/Acide Organique/Composé Alcoyl] fait par Kurr Corp | Polymère (poids en %) | Charge (poids en %) (Type de Charge (parties en poids)) | Monomère (poids en %) (Type de Monomère (parties en poids)) | Résistance à la Flexion (MPa) | Rugosité de la Surface (μm) | Ion Fluor ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | pH | Remarques |
|--------------------------|---|--------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|-----|---|
| Exemple 7 Comparatif | Résine composite disponible dans le commerce (un nom de commerce :Herculte XRV, fait par Kurr Corp) | | | | 132 | 0,2 | Moins que la limite de détection | 6,2 | Pas de libération d'ion fluor |
| Exemple 8 Comparatif | Résine composite disponible dans le commerce (un nom de commerce :Graft LC II, fait par GC Corp) | | | | 150 | 3,9 | Moins que la limite de détection | 6,2 | Pas de libération d'ion fluor |
| Exemple 9 Comparatif | Ciment au verre ionomère renforcé en résine disponible dans le commerce (un nom de commerce :Fuji II LC, fait par GC Corp.) | | | | 61 | 3,9 | 66 | 5,8 | Travail nécessaire de la fibre et du liquide |
| Exemple 10 Comparatif | Résine composite comonomère disponible dans le commerce (un nom de commerce :Dyract, fait par Dentz Ply Corp.) | | | | 100 | 1,4 | 24 | 4,7 | Insuffisance de la résine composite tant au niveau des caractéristiques mécaniques que pour son aptitude à libérer un ion fluor |

Les abréviations utilisées au Tableau 1 sont les suivantes.

(Acide Organique)

L-AS : acide L-Aspartique

L-Ag : L-Arginine

5 Citr : Acide Citrique

GN : Glycine

GOL : Acide Glycolique

DL-G : Acide DL-Glycérique

GLC : Acide Gluconique

10 GlcUA : Acide Glucoronique

GLT : Acide Glutarique

AdC : Acide Acétonedicarboxylique

Tart : Acide Tartrique

cptC : Acide Cyclopentanetétracarboxylique

15 dGL : Acide Diglycolique

dEtM : Acide Diéthylmalonique

L-Cys : Acide L-Cystéique

Ox : Acide Oxalique

SuSA : Acide Sulfosalicylique

20 TTR : Acide Tartrique

TCAR : Acide Tricarballoylique

THFTC : Acide Tétrahydrofurannetétracarboxylique

mBTC : Acide mésobutane 1,2,3,4-tétracarboxylique

TMRT : Acide Trimellitique

25 Lac : Acide Lactique

MLN : Acide Malonique

DL-M : Acide DL-Mandélique

BzC6 : Acide Benzènehexacarboxylique

Mal : Acide Malique

30 (Composé Alcoxy)

TEOS : Tétrahéoxysilane

3-MPTMS : 3-Méthacryloxypropyl triméthoxysilane

- 3-APTMS : 3-Aminopropyl triméthoxysilane
(Monomère)
- 2-HEMA : Méthacrylate de 2-Hydroxyéthyle
- 3-HPMA : Méthacrylate de 3-Hydroxypropyle
- 5 2-HPMA : Méthacrylate de 2-Hydroxypropyle
- GMA : Méthacrylate de Glycidyle
- Bis-2OHMOPP : 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxy-
propoxy)phényl]propane
- Bis-MEPP : 2,2-Bis(4-méthacryloxypropoxy-phényl)propane
- 10 TEGDMA : Diméthacrylate de Triéthylène glycol
- BG : Diméthacrylate de 1,3-Butanediol
- UDMA : Dicarbamate de Di-2-méthacryloxyéthyl-2,2,4-triméthyl-
hexaméthylène
- 2-OHDMP : 2-hydroxyéthyl-1,3-diméthacryloxypropane
- 15 (Polymère)
- PMMA : Méthacrylate de Polyméthyle
- PEMA : Méthacrylate de Polyéthyle
- PMEA : Copolymère méthacrylate de 2-hydroxyéthyle-méthacrylate de
méthyle
- 20 PStMA : Copolymère Styrène-anhydride maléique

Au vu des résultats montrés au Tableau 1, il est clair que la composition à base de résine pour obturation dentaire selon cette invention présente des caractéristiques mécaniques supérieures telles que la résistance à la flexion ou l'aspect lisse de la surface, est capable de libérer un ion fluor, est très maniable et très esthétique, et possède des propriétés de contraste aux rayons X. En d'autres termes, la composition à base de résine pour obturation dentaire possède effectivement des caractéristiques supérieures non seulement de la résine composite, mais également du ciment au verre ionomère. De ce fait, on peut l'utiliser de manière vraiment appropriée dans une gamme étendue d'applications cliniques telles que l'obturation en dentisterie restauratrice, la construction pulpaire autour des cônes, ou le scellement de petits trous et de fissures. Cette invention devrait apporter énormément au domaine de la thérapie dentaire.

25

30

Bien que l'on a expliqué l'invention en détail par référence à des réalisations spécifiques, il sera évident à l'homme de métier que différents changements et modifications peuvent y être apportés sans pour autant s'écarter de son esprit ni de sa portée.

REVENDEICATIONS :

1. Composition à base de résine pour obturation dentaire, comprenant :

(A) un produit issu de la réaction entre une poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra et un acide organique présentant un ou plusieurs groupes carboxyles dans une seule molécule,

(B) un polymère insoluble dans le méthanol,

(C) un monomère comprenant au moins une double liaison insaturée et n'ayant aucun groupe acide, et

(D) un initiateur de polymérisation.

2. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon la Revendication 1, dans laquelle ladite poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra est une poudre de verre au fluoroaluminosilicate comprenant entre 20 et 50% en poids de SiO₂, de 20 à 40% en poids de Al₂O₃, de 15 à 40% en poids de SrO, de 1 à 20% en poids de F₂, et de 0 à 15% en poids de P₂O₅ en termes de quantités réduites et contenant, de manière non substantielle, non seulement des éléments métalliques alcalins tels que Li, Na, K, Rb, ou Cr mais également Be, Mg, ou Ba comme éléments métalliques alcalino-terreux.

3. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon la Revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit acide organique renfermant un ou plusieurs groupes carboxyles dans une seule molécule est un ou deux ou plusieurs éléments choisi parmi l'acide L- aspartique, l'acide L-arginine, l'acide citrique, la glycine, l'acide glycolique, l'acide DL-glycérique, l'acide gluconique, l'acide glucuronique, l'acide glutarique, l'acide acétonedicarboxylique, l'acide tartrique, l'acide cyclopentane-tétracarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide diéthylmalonique, l'acide L-cystéique, l'acide oxalique, l'acide sulfosalicylique, l'acide tartronique, l'acide tricarballylique, l'acide tétrahydrofurannetétracarboxylique, l'acide méso-butane- 1,2,3,4- tétracarboxylique, l'acide trimellitique, l'acide lactique, l'acide benzène-pentacarboxylique, l'acide malonique, l'acide DL-mandélique,

l'acide benzènehexacarboxylique, et l'acide malique et est présent dans une quantité allant de 0,1 à 45% en poids dans ledit produit de réaction.

5 4. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon la Revendication 1, 2 ou 3, dans laquelle ledit polymère insoluble dans le méthanol est un ou deux ou plusieurs éléments choisis parmi de la poudre de polymérisation en perles comprenant le méthacrylate de polyméthyle, un copolymère méthacrylate de 2-hydroxéthyl-méthacrylate de méthyle, un copolymère styrène-anhydride maléique, un polymère acrylique, un copolymère acide acrylique-acide maléique, de la poudre broyée d'un
10 polymère en vrac, de la poudre de polymère émulsionné, composition dans laquelle le produit de réaction est présent en une quantité allant de 0,1 à 20% en poids.

15 5. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon l'une des Revendications 1 à 4, dans laquelle ledit initiateur de polymérisation est un initiateur de photopolymérisation comprenant un activateur et un agent réducteur, qui provoque une réaction de polymérisation lors de l'irradiation par une lumière, ou un initiateur de polymérisation chimique qui provoque une réaction de polymérisation par une réaction d'oxydoréduction ou similaire.

20 6. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon l'une des Revendications 1 à 5, dans laquelle ledit produit de réaction est un produit de réaction préparé en laissant reposer un mélange d'une bouillie de ladite poudre de verre d'aluminosilicate renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra en suspension dans un solvant organique et une
25 solution aqueuse dudit acide organique contenant un ou plusieurs groupes carboxyles dans une seule molécule à la température ambiante puis en le faisant chauffer pour qu'il sèche, composition dans laquelle ledit produit de réaction est présent en une quantité de 5 à 85% en poids.

30 7. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon l'une des Revendications 1 à 6, dans laquelle ledit produit de réaction est modifié avec un composé alcoxy.

8. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon l'une des Revendications 1 à 7, comprenant en plus (E) une charge qui comporte

un, deux ou plusieurs éléments choisis parmi la silice colloïdale, la poudre de verre au baryum, et la poudre de verre aux aluminosilicates renfermant au moins un élément sélectionné parmi Ca, Sr, et Ra.

5 9. Composition à base de résine pour obturation dentaire selon la Revendication 8, dans laquelle ladite charge est modifiée avec un composé alcoxy.

ABREGE

COMPOSITION A BASE DE RESINE POUR OBTURATION DENTAIRE

Composition à base de résine pour obturation dentaire, comprenant :
un produit issu de la réaction entre une poudre de verre aux aluminosilicates
renfermant au moins un élément choisi parmi Ca, Sr, et Ra et un acide
organique présentant un ou plusieurs groupes carboxyliques dans une seule
molécule, un polymère insoluble dans le méthanol, un monomère
comprenant au moins une double liaison insaturée et n'ayant aucun groupe
acide, et un initiateur de polymérisation, et facultativement une charge.

La composition à base de résine pour obturation dentaire de
l'invention ne présente pas seulement des caractéristiques mécaniques et
esthétiques supérieures, mais elle présente également une aptitude à libérer
un ion fluor et de ce fait, on peut l'utiliser de manière vraiment appropriée
dans une gamme étendue d'applications cliniques telles que l'obturation en
dentisterie restauratrice, la construction pulpaire autour des cônes, ou
l'obturation de petits trous et de fissures.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6991
BE 9800214

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|--|-----------------------------------|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7) |
| A | EP 0 554 890 A (DENTSPLY INT INC) 11 août 1993 (1993-08-11) * page 3, ligne 50 - page 4, ligne 21 * * page 5, ligne 33 - page 6, ligne 40 * * revendications * | 1-9 | A61K6/083 |
| A | ----- DATABASE NTIS 'en ligne! NATIONAL TECHNICAL INFORMATION SERVICE, US DEPARTMENT OF COMMERCE, SPRINGFIELD, VA, US; 26 février 1988 (1988-02-26) ANTONUCCI E.A.: "Resin-Modified Glass-Ionomer Dental Cements" retrieved from STN Database accession no. 1988(14):2309 XP002183504 * abrégé * | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) |
| | | | A61K |
| | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| | | 20 novembre 2001 | Cousins-Van Steen, G |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C-48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6991
BE 9800214

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-11-2001

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0554890 A | 11-08-1993 | US 5367002 A | 22-11-1994 |
| | | AU 671091 B2 | 15-08-1996 |
| | | AU 3201093 A | 12-08-1993 |
| | | CA 2088633 A1 | 07-08-1993 |
| | | EP 0554890 A1 | 11-08-1993 |
| | | JP 5255033 A | 05-10-1993 |
| | | US 5756559 A | 26-05-1998 |
| ----- | | | |