



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005918A5

NUMERO DE DEPOT : 09200736

Classif. Internat. : A61K

Date de délivrance le : 08 Mars 1994

---

**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 20 Aout 1992 à 14H50 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 : Mr.MODRIE, CABINET VIGNERON, Av. Gén.de Longueville 22 Bt 14  
- B 1150 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DENTAIRE ADHESIVE.

INVENTEUR(S) : Sakuma Tetsuro, No 3-1-11-307, Namiki, Tokorozawa-shi, Saitama-Ken (JP); Okada Junichi, No 69-2, Yanagisawa, Noda-shi, Chiba-ken (JP)

PRIORITE(S) 11.10.91 JP JPA 3290422

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).

Bruxelles, le 08 Mars 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur

"Composition dentaire adhésive"

La présente invention est relative à une composition dentaire adhésive destinée à la liaison ou au collage d'une résine acrylique aux dents, et elle se rapporte plus particulièrement à une composition dentaire adhésive destinée à s'utiliser pour des dents de réparation ou de restauration et destinée à la liaison d'une matière dentaire composite (résine composite) à l'émail des dents et à la dentine. Une force de liaison ou de collage vis-à-vis de la dentine est particulièrement nécessaire pour les dents de restauration ou de réparation.

Dans le cas d'un adhésif traditionnel destiné au collage d'une résine composite de réparation à un émail, on obtient, entre l'émail et la résine composite de restauration, une résistance de collage supérieure à 100 kg/cm<sup>2</sup> qui répond suffisamment bien aux exigences cliniques. Ceci est vrai même lorsque l'émail est traité par une attaque à l'acide, en utilisant de l'acide phosphorique ou citrique, avec ensuite lavage à l'eau et séchage, et finalement revêtement par une couche d'accrochage qui est composée d'un ester méthacrylique monomère et d'un agent de durcissement et ne montre pas d'adhérence à la dentine. Toutefois, comme on n'obtient qu'une mauvaise adhérence à la dentine en utilisant la couche d'accrochage ne présentant pas d'adhérence à cette dentine, on a proposé diverses solutions de traitement de la dentine ou diverses couches d'accrochage, considérées comme étant adhésives. A titre d'exemple, dans la demande de brevet japonais publiée n° 55-30768, on décrit

un composé d'ester phosphorique comme étant adhésif vis-à-vis de la dentine, mais ce composé ne parvient pas à assurer la haute résistance de collage mentionnée précédemment, telle que mesurée par les présents inventeurs.

Dans le brevet japonais mis à la disposition du public n° 54-12338, on décrit un anhydride 4-méthacryloxyéthyl trimellitique monomère fonctionnel (4META pour la brièveté), et dans le "Journal of the Japan Society for Dental Apparatus and Materials", 23(61), pages 29-32 (1982), on mentionne que, lorsqu'on traite une dentine par une solution aqueuse d'acide citrique à 10 % et de chlorure ferrique à 3 % et qu'ensuite on assure une restauration grâce à une charge de réparation ou de reconstitution (méthacrylate de méthyle/tri-n-butyl borane/méthacrylate de polyméthyle contenant du 4META), on arrive à une résistance de collage de 12-18 MPa. Toutefois, lorsqu'elle a été mesurée par les présents inventeurs, cette résistance élevée de collage n'a pas pu être obtenue. De plus, lorsqu'on utilise une résine composite de restauration d'un type issu d'une polymérisation et constituée d'un système initiateur redox d'un peroxyde d'amine tertiaire-benzoyle, un problème se présente en ce qui concerne la réaction entre l'amine tertiaire et le 4META.

En raison de l'état actuel de la technique, suivant lequel on n'a pas encore obtenu d'adhésif efficace du point de vue clinique, comme on l'a mentionné ci-dessus, la demanderesse a essayé d'obtenir un adhésif qui soit non seulement amélioré pour ce qui concerne son adhérence à une dentine, mais qui serve aussi à renforcer une telle dentine, ceci ayant permis d'arriver à la présente invention.

A la suite d'études poussées réalisées pour arriver à une solution au problème mentionné ci-dessus de l'état de la technique, la demanderesse a maintenant

constaté qu'une composition dentaire adhésive contenant un composé comportant un carbodiimide dans sa molécule présente une force de collage beaucoup plus élevée à une dentine que celle que l'on pouvait atteindre précédemment. Il est apparu qu'il en était ainsi parce que le  
5 composant protéique d'une dentine se combine chimiquement avec un ester méthacrylique monomère comportant un groupe hydroxyle ou amino, du fait de leur réaction de déshydratation qui se réalise sous l'action catalytique du  
10 carbodiimide. En outre, le carbodiimide sert à réticuler la protéine de la dentine, de sorte qu'une résine composite peut être liée fermement à une dentine par la composition dentaire adhésive contenant un composé comportant un carbodiimide dans sa molécule.

15 La présente invention sera expliquée de façon plus détaillée ci-après.

La composition dentaire adhésive suivant la présente invention est caractérisée en ce qu'elle contient un composé comportant un carbodiimide dans sa  
20 molécule. A titre d'un tel composé, on peut mentionner, par exemple, le cyclohexylcarbodiimide, le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide et le 1-cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)carbodiimide. Ces composés devraient être utilisés en une quantité se situant dans l'inter-  
25 valle qui va de préférence de 0,1 à 20,0 % et plus particulièrement de 0,5 à 10,0 %, par rapport au poids total de la composition.

Aucune limitation morphologique quelconque n'est imposée à cette composition dentaire adhésive, pourvu que cette composition contienne un composé  
30 comportant un carbodiimide dans sa molécule. A titre d'exemple, cette composition peut être disponible sous la forme d'une composition d'accrochage ou d'amorçage (qui ne durcit pas par elle-même) diluée avec un solvant, sous  
35 la forme d'une composition d'un type photopolymérisable, sous forme d'une composition du type polymérisable

chimiquement, qui est subdivisée en deux parties ou plus, et sous forme d'une composition de résine composite, dans laquelle le monomère contient le composé précité. Pour le cas de la présente invention, il est préférable qu'une  
5 composition dentaire adhésive comprenne :

(a) un composé comportant un carbodiimide dans sa molécule,

(b) un méthacrylate ou un acrylate, comportant au moins une double liaison insaturée, et

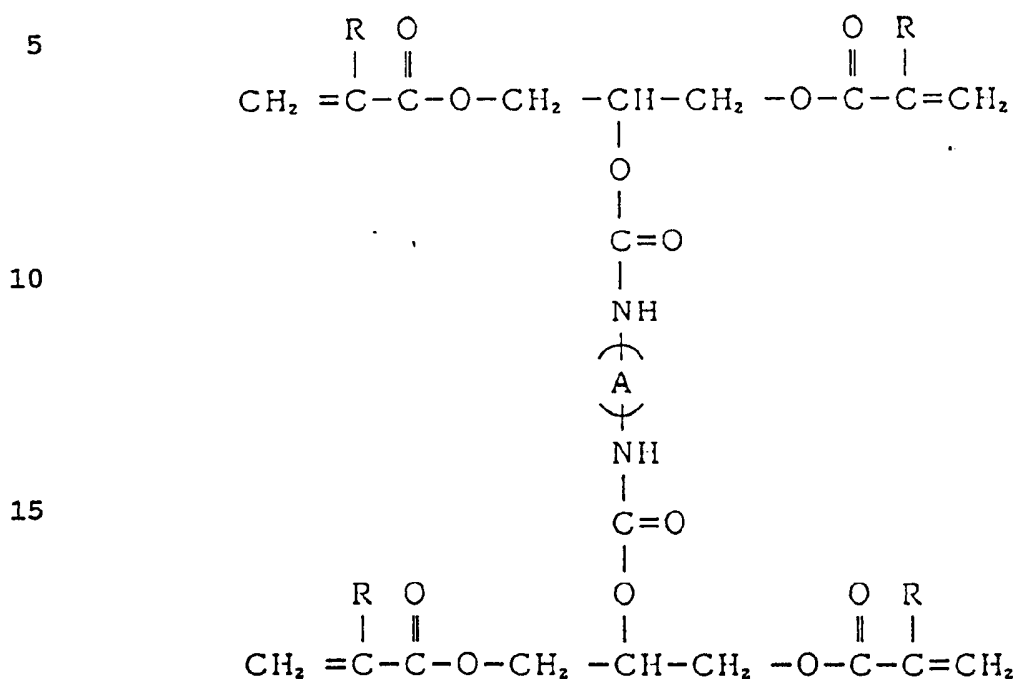
10 (c) un initiateur de polymérisation.

Pour le méthacrylate ou l'acrylate sous (b), qui comporte au moins une double liaison insaturée, on peut utiliser en particulier : méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'isopropyle,  
15 méthacrylate d'hydroxyéthyle, méthacrylate de n-butyle, méthacrylate d'isobutyle, méthacrylate d'hydroxypropyle, méthacrylate de tétrahydrofurfuryle, méthacrylate de glycidyle, méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, méthacrylate de 2-éthylhexyle, 2,2-bis(méthacryloxyphényl)propane, 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)-  
20 phényl]propane, 2,2-bis(4-méthacryloxydiéthoxyphényl)propane, 2,2-bis(4-méthacryloxypropoxyphényl)propane, diméthacrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate de diéthylène glycol, diméthacrylate de triéthylène glycol, diméthacrylate de butylène glycol, diméthacrylate de  
25 néopentyl glycol; méthacrylate de 1,3-butanediol, diméthacrylate de 1,4-butanediol, méthacrylate de 1,6-hexanediol, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, triméthacrylate de pentaérythritol, triméthacrylate de triméthylolméthane,  
30 et tétraméthacrylate de pentaérythritol, ainsi que leurs acrylates, et des méthacrylates et des acrylates contenant une liaison d'uréthane dans leurs molécules. Il est à noter qu'une préférence particulière est donnée au  
35 dicarbamate de di-2-méthacryloxyéthyl-2,2,4-triméthyl-

- 5 -

hexaméthylène ou à son acrylate, ainsi qu'aux composés répondant à la formule structurale suivante :

Formule structurale 1 :



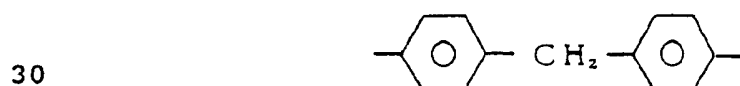
formule dans laquelle :

les R peuvent être identiques ou différents et peuvent représenter chacun H ou CH<sub>3</sub>, et  
 -(A)- désigne - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

Formule structurale 2 :



Formule structurale 3 :



Ces méthacrylates et acrylates eux-mêmes sont connus comme étant des matières dentaires et on peut les utiliser seuls ou en mélanges, suivant les nécessités.

Au cours des récentes années, on a souvent utiliser des initiateurs de photopolymérisation à titre d'initiateurs de polymérisation (c) et, pour ces initia-

teurs, on utilise maintenant, d'une manière générale, des combinaisons de sensibilisateurs-réducteurs. Les sensibilisateurs utilisés peuvent englober, par exemple :

- 5 camphre quinone, benzyle, diacétyl, benzyl diméthyl  
cétal, benzyl diéthyl cétal, benzyl di-(2-méthoxyéthyl)-  
cétal, 4,4'-diméthylbenzyl diméthyl cétal, anthraquinone,  
1-chloroanthraquinone, 2-chloroanthraquinone, 1,2-  
benzanthraquinone, 1-hydroxyanthraquinone, 1-méthylanth-  
10 raquinone, 2-méthylanthraquinone, 1-bromoanthraquinone,  
thioxanthone, 2-isopropylthioxanthone, 2-nitrothioxantho-  
ne, 2-méthylthioxanthone, 2,4-diméthylthioxanthone, 2,4-  
diéthylthioxanthone, 2,4-diisopropylthioxanthone, 2-  
chloro-7-trifluorométhylthioxanthone, thioxanthone-10,  
15 10-dioxyde, thioxanthone-10-oxyde, éther méthylique de  
benzoïne, éther éthylique de benzoïne, éther isopropyli-  
que de benzoïne, éther isobutylique de benzoïne, benzo-  
phénone, bis-(4-diméthylaminophényl)cétone, 4,4'-bis-  
diéthylaminobenzophénone et composés contenant un groupe  
20 azide, que l'on peut utiliser seuls ou en combinaison de  
deux constituants ou plus.

- D'une manière générale, on peut utiliser des amines tertiaires comme agents réducteurs. Les amines tertiaires utilisées par exemple peuvent de préférence  
25 être constituées par : méthacrylate de diméthylaminoéthyle, triéthanolamine, benzoate de 4-diméthylaminoéthyle, benzoate de 4-diméthylaminoéthyle et benzoate de 4-diméthylaminoisoamyle. On peut utiliser aussi d'autres agents réducteurs, par exemple le peroxyde de benzoyle,  
30 les dérivés de l'acide sulfinique et des composés organiques de métaux.

- Les compositions adhésives du type à photopolymérisation, ainsi obtenues, sont polymérisées par exposition à des rayonnements actifs, tels que des  
35 rayonnements ultraviolets ou des rayonnements visibles. Les sources lumineuses utilisées à cette fin peuvent, par

exemple, être constituées par diverses formes de lampes à mercure à pression ultra-élevée, élevée, intermédiaire et basse, des lampes chimiques, des lampes à arc de carbone, des lampes à halogénure de métal, des lampes  
5 fluorescentes, des lampes au tungstène, des lampes au xénon et des lasers à ions argon.

A titre d'initiateur de polymérisation chimique, on peut utiliser des combinaisons peroxyde de benzoyle-amine tertiaire, peroxyde de benzoyle-N-phényl-  
10 glycine, peroxyde de benzoyle-p-toluènesulfinate de sodium, peroxyde de benzoyle-p-benzènesulfinate de sodium, peroxyde de benzoyle-p-toluènesulfinate de sodium, avec ou sans amine tertiaire aromatique, persulfate de potassium-amine tertiaire aromatique et persulfate de sodium-amine tertiaire aromatique.  
15

Les compositions adhésives suivant la présente invention peuvent être utilisées non seulement sous des formes de couches d'accrochage mais également sous des formes contenant un solvant. Dans ce dernier  
20 cas, on peut utiliser tous les solvants, pourvu que les compositions y soient solubles. On peut mentionner à cette fin, à titre d'exemples seulement : eau, méthanol, éthanol, propanol, butanol, acétone, méthyl éthyl cétone, méthyl isobutyl cétone, toluène, xylène, acétate d'éthyle, acétate de butyle, cellosolve, tétrahydrofuranne,  
25 dioxane, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, diméthylformamide et diméthylsulfoxyde.

Les compositions adhésives de la présente invention peuvent aussi comprendre des charges. Les  
30 charges utilisables peuvent être à base de matières inorganiques, de matières organiques ou de leurs combinaisons. A titre de charges inorganiques, on peut utiliser, à titre d'exemples seulement, du quartz pulvérulent, de l'alumine pulvérulente, du verre pulvérulent,  
35 du kaolin, du talc, de blanc de zinc, du carbonate

de calcium, du verre d'aluminosilicate, du verre d'aluminosilicate de baryum, du verre de strontium, de l'oxyde de titane, du verre de silicate de bore et de la silice colloïdale pulvérulente. On peut éventuellement aussi  
5 les charges composites organiques obtenues en rendant compactes les charges inorganiques grâce à des polymères et en pulvérisant les masses compactes obtenues.

Pour ce qui concerne les charges organiques, on peut mentionner, à titre d'exemples seulement,  
10 l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, le polyacrylate de méthyle, le polyméthacrylate de méthyle, des copolymères de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate d'éthyle, des copolymères d'acide acrylique et d'acide maléique, et du polyméthacrylate de méthyle  
15 réticulé, et ces polymères pulvérulents peuvent éventuellement être utilisés dans des mélanges avec les poudres inorganiques précitées. Avant un mélange avec des résines liantes, les charges inorganiques précitées sont généralement traitées en surface par un agent de combinaison de silane, capable de réagir avec les deux. Dans  
20 la plupart des cas, on utilise du  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane à titre d'agent de combinaison de silane.

Au cours de la description suivante, la  
25 présente invention sera expliquée de façon plus détaillée avec référence à certains Exemples, dans lesquels on a déterminé la résistance ou force de collage d'échantillons et l'état d'appropriation aux dents.

Il sera en premier lieu question de la  
30 mesure de la résistance ou force de collage, et à cet effet on a procédé comme suit :

(1) la surface d'une dent antérieure non traitée d'un bovin a été polie en utilisant un papier abrasif n° 1000, résistant à l'eau, pendant que l'on déversait de l'eau  
35 sur cette dent, et ce jusqu'à ce que la surface de dentine ait été mise à nu ;

(2) la surface de la dentine a été revêtue de chaque composition dentaire adhésive à l'intervention d'un ruban en cellophane, présentant des pores d'un diamètre de 3,0 mm, qui y est appliqué, cette composition étant à son  
5 tour étalée en couche mince en utilisant de l'air ;

(3) parmi les compositions dentaires adhésives, on a exposé une composition contenant un initiateur de photopolymérisation à la lumière provenant d'un dispositif d'irradiation dentaire GC (lumière GC) pendant 20  
10 secondes ;

(4) une résine composite GC, du type à photopolymérisation ("Graft LC") a été accumulée sur une surface d'adhérence avec un moule en caoutchouc de silicone d'une épaisseur de 2,0 mm, comportant un pore de 0,5 mm dans  
15 son diamètre interne, avec exposition à une lumière provenant d'une source GC pendant 40 secondes en vue d'un durcissement ;

(5) après immersion dans de l'eau à 37°C pendant un jour, la pièce essayée a été soumise à une traction à une  
20 vitesse de crossette de 1,0 mm/mn sur un dispositif autographique de la société Shamizu Company en vue d'un essai d'adhérence à la traction.

En ce qui concerne l'appropriation (Fitness) d'une composition de résine aux dents, on a procédé  
25 comme suit.

(1) On a formé une cavité du type soucoupe dans la face axiale d'une molaire humaine extraite ;

(2) suivant les processus de mesure de résistance ou de force de collage, décrits précédemment, on a appliqué  
30 une composition dentaire adhésive sur la dent, et on a chargé dans la cavité, en vue d'un durcissement, une résine composite du type à photopolymérisation. Il est à noter que l'émail a été attaqué avec de l'acide phosphorique d'une manière traditionnelle ;

(3) après durcissement, la pièce essayée a été  
35 maintenue dans de l'eau à 37°C pendant 24 heures. Après

cela, la zone centrale de la cavité a été coupée horizontalement, perpendiculairement à l'axe de symétrie, et la section a été adoucie grâce à un papier émeri n° 1000, pendant que l'on y déversait de l'eau ;

5 (4) après que la section a été légèrement corrodée par une solution d'acide phosphorique, on a formé une réplique précise de la section susdite. Dans cet état, la résine a été liée à la surface de la dentine et a été examinée en observant la surface de la réplique au  
10 microscope électronique à balayage ;

(5) un essai d'appropriation a été réalisé suivant la méthode de Sasazaki pour la mesure des intervalles de résine/dentine (voir "The Japanese Journal of Conservative Dentistry", vol. 28, n° 2, pages 452-478 (1985)).  
15 L'essai a été réalisé suivant cinq niveaux ou cotations a, b, c, d et e, à savoir :

a: pas d'intervalle constaté, ce qui indique que l'on est arrivé à une excellente appropriation ; b: léger intervalle ; c : intervalle de 5  $\mu\text{m}$  ou moins ; d :  
20 intervalle de 5-10  $\mu\text{m}$  ; et e : intervalle de 10  $\mu\text{m}$  ou plus.

#### Exemple 1

|    | <u>Liquide A</u>         | <u>% en poids</u> |
|----|--------------------------|-------------------|
|    | Dicyclohexylcarbodiimide | 5,0               |
| 25 | N-phénylglycine          | 1,0               |
|    | Ethanol                  | 94,0              |

|  | <u>Liquide B</u>                                                  |      |
|--|-------------------------------------------------------------------|------|
|  | 2-hydroxyméthacrylate                                             | 30,0 |
|  | 2,2-bis-[4-(2-ydroxy-3-méthacryloxy-<br>30 propoxy)phényl]propane | 30,0 |
|  | Peroxyde de benzoyle                                              | 1,0  |
|  | Ethanol                                                           | 39,0 |

Les mêmes quantités des liquides A et B ci-dessus, qui sont des compositions adhésives polymérisables chimiquement, ont été mélangées ensemble et le  
35 mélange a été essayé suivant les processus mentionnés

- 11 -

précédemment. Les résultats sont présentés par le Tableau 1

#### Exemples 2-5

5 Les mélanges des liquides A et B dont il est question dans le Tableau 1 ont été soumis à essai en suivant les processus de l'Exemple 1. Les résultats sont présentés par le Tableau 1.

#### Exemple 6

|    |                                                           | <u>% en poids</u> |
|----|-----------------------------------------------------------|-------------------|
|    | 1-éthyl-3(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide              | 5,0               |
| 10 | 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane | 25,0              |
|    | 2-hydroxyéthylméthacrylate                                | 25,0              |
|    | Camphre quinone                                           | 5,0               |
|    | Diméthylaminoéthylméthacrylate                            | 1,0               |
| 15 | Ethanol                                                   | 43,5              |

Une composition adhésive du type photopolymérisable, comprenant les composants ci-dessus, a été soumise à essai en suivant les processus de l'Exemple 1. Les résultats sont présentés par le Tableau 2.

#### Exemples 7-9

Des compositions adhésives du type photopolymérisable, comprenant les composants dont il est question dans le Tableau 2, ont été soumises à essai en suivant les processus de l'Exemple 1. Les résultats sont présentés par le Tableau 2.

#### Exemple 10

On a soumis à essai, en suivant les processus de l'Exemple 1, une composition adhésive du type formant couche d'accrochage ou d'amorçage, comprenant :

1-éthyl-3(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide 5% en poids  
Ethanol 95% en poids

Les résultats sont présentés par le Tableau 3.

#### Exemples 11 et 12

35 Deux compositions adhésives du type formant couches d'accrochage ou d'amorçage, dont il est question

dans le Tableau 3, ont été soumises à essai en suivant les processus de l'Exemple 1. Les résultats sont présentés par le Tableau 3.

Exemples Comparatifs 1-3

- 5 On a soumis à essai, en suivant les processus de l'Exemple 1, divers types de compositions ne comportant pas de carbodiimide et dont il est question dans le Tableau 4. Les résultats sont présentés par ce Tableau 4.

Exemples Comparatifs 4 et 5

- 10 On a soumis à essai, en suivant les processus de l'Exemple 1, des compositions comportant des teneurs en carbodiimide s'écartant de l'intervalle défini dans le cadre de la présente invention, et ce comme il en est question dans le Tableau 4. Les résultats sont  
15 présentés par ce Tableau 4.

Dans les tableaux suivants, les deux dernières colonnes désignent respectivement :

F.C. : force ou résistance de collage à la dentine, en  
kg/cm<sup>2</sup>

- 20 A : appropriation (Fitness)

Tous les pourcentages mentionnés sont des pourcentages en poids.

TABLEAU I

|           | Liquide A                                                                                                                               | %                                 | Liquide B                                                                                                                          | %                           | F.C. | A |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------|---|
| Exemple 1 | Cyclohexylcarbodiimide<br>N-phénylglycine<br>Ethanol                                                                                    | 5,0<br>1,0<br>94,0                | 2-hydroxy méthacrylate<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>Benzoyl peroxyde<br>Ethanol                 | 30,0<br>30,0<br>1,0<br>39,0 | 131  | a |
| Exemple 2 | 1-éthyl-3-(3-diméthylamino-propyl)carbodiimide<br>N-phénylglycine<br>Acétone                                                            | 5,0<br>1,0<br>94,0                | Méthylméthacrylate<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>Benzoyl peroxyde<br>Acétone                     | 30,0<br>30,0<br>1,0<br>39,0 | 150  | a |
| Exemple 3 | Cyclohexylcarbodiimide<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>p-toluènesulfinate<br>Ethanol                                                  | 5,0<br>20,0<br>1,0<br>74,0        | 2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Benzoyl peroxyde<br>Ethanol                                                                         | 50,0<br>1,0<br>49,0         | 144  | a |
| Exemple 4 | 1-cyclohexyl-3-(2-morpholino-éthyl)carbodiimide<br>Méthylméthacrylate<br>2-hydroxy méthacrylate<br>N,N-dihydroxyéthyl p-toluidine       | 5,0<br>50,0<br>44,0<br>1,0        | Méthylméthacrylate<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>Benzoyl peroxyde | 39,0<br>30,0<br>30,0<br>1,0 | 138  | a |
| Exemple 5 | Cyclohexylcarbodiimide<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Isobutyl méthacrylate<br>N,N-dihydroxypropyl-p-toluidine<br>p-toluènesulfinate | 1,0<br>50,0<br>47,0<br>1,0<br>1,0 | Triéthylène glycol diméthacrylate<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>Benzoyl peroxyde                 | 49,0<br>50,0<br>1,0         | 129  | a |

TABLEAU II

|           | Types à photopolymérisation                                                                                                                                                                                                                                         | F.C. | A |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|
| Exemple 6 | 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Camphre quinone<br>Diméthylaminoéthylméthacrylate<br>Ethanol                                                           | 173  | a |
| Exemple 7 | Cyclohexylcarbodiimide<br>Di-2-méthacryloxyéthyl-2,2,4-triméthylhexaméthylène dicarbamate<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Camphre quinone<br>Diméthylaminoéthylméthacrylate<br>Acétone                                                                            | 147  | a |
| Exemple 8 | 1-cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)carbodiimide<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Benzylméthylcétal<br>1,2-benzanthraquinone<br>4-diméthylaminoéthyl benzoate                                           | 153  | a |
| Exemple 9 | 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide<br>Triéthylène glycol-diméthacrylate<br>Di-2-méthacryloxyéthyl-2,2,4-triméthylhexaméthylène dicarbamate<br>Finde poudre de quartz (taille moyenne de 3 $\mu$ m)<br>Camphre quinone<br>4-diméthylaminoisoamyl benzoate | 161  | a |

**TABLEAU III**

|            | Types d'agents d'accrochage                                                              | F.C.                       | A |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---|
| Exemple 10 | 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide<br>Ethanol                                 | 5,0<br>95,0<br>173         | a |
| Exemple 11 | 1-cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)carbodiimide<br>2-hydroxyléthylméthacrylate<br>Ethanol | 3,0<br>50,0<br>47,0<br>160 | a |
| Exemple 12 | Cyclohexylcarbodiimide<br>Diméthylaminoéthylméthacrylate<br>Acétone                      | 3,0<br>3,0<br>94,0<br>154  | a |

TABLEAU IV

|                                                                   | Liquide A                                                                                                                                                                                                                          | %                                           | Liquide B                                                                                                             | %                           | F.C. | A |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------|---|
| Exemple<br>Comparatif 1<br>(Type polymé-<br>risation<br>chimique) | p-toluènesulfinate<br>N,N-dihydroxyéthyl-p-toluidine<br>Ethanol                                                                                                                                                                    | 1,0<br>1,0<br>98,0                          | 2-hydroxyméthacrylate<br>2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-<br>méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>Benzoyl peroxyde<br>Ethanol | 30,0<br>30,0<br>1,0<br>39,0 | 12   | e |
| Exemple<br>Comparatif 2<br>(Type photo-<br>polymérisa-<br>tion)   | 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Camphre quinone<br>Diméthylaminoéthylméthacrylate<br>Ethanol                                                                           | 25,0<br>25,0<br>0,5<br>1,0<br>48,5          |                                                                                                                       |                             | 2    | d |
| Exemple<br>Comparatif 3<br>(Agent d'ac-<br>crochage)              | 2-hydroxyéthyl méthacrylate<br>Ethanol                                                                                                                                                                                             | 50,0<br>50,0                                |                                                                                                                       |                             | 3    | e |
| Exemple<br>Comparatif 4<br>(Type photo-<br>polymérisa-<br>tion)   | 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide<br>Di-2-méthacryloxyéthyl-2,2,4-triméthylhexaméthylène dicarbamate<br>2-hydroxyéthylméthacrylate<br>Camphre quinone<br>Diméthylaminoéthylméthacrylate<br>Ethanol                     | 0,05<br>25,0<br>25,0<br>0,5<br>1,0<br>48,45 |                                                                                                                       |                             | 5    | e |
| Exemple<br>Comparatif 5                                           | (Type photopolymérisation)<br>1-cyclohexyl-3-(2-morpholinoéthyl)carbodiimide<br>2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane<br>2-hydroxyéthylméthacrylate<br>1,2-benzanthraquinone<br>4-diméthylaminoéthyl benzoate | 25,0<br>40,0<br>33,9<br>0,1<br>1,0          |                                                                                                                       |                             | 1    | d |

- 17 -

Comme on peut le voir sur les Tableau 1 à 4, il est prouvé que les compositions dentaires adhésives contenant les composés comportant des carbodiimides dans leurs molécules montrent, en particulier, une puissante  
5 force de collage à la dentine.

Lors d'une observation d'appropriation (fitness) réalisée sur des dents humaines extraites, il est à noter que les résines se lient ou se collent bien à la dentine sans intervalle entre elles, un tel inter-  
10 valle étant une cause prédominante de caries secondaires.

REVENDICATIONS

1. Composition adhésive dentaire, comprenant :  
(a) du carbodiimide de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl), (b) un méthacrylate ou un acrylate possédant au moins une double liaison insaturée, et (c) un initiateur de polymérisation, choisi dans le groupement comprenant la N-phénylglycine et le peroxyde de benzoyle, ou le sulfinat de p-toluène et le peroxyde de benzoyle, ou le sulfinat de p-toluène et une amine tertiaire et le peroxyde de benzoyle, ou un photoinitiateur et un agent réducteur.
2. Composition adhésive dentaire suivant la revendication 1, dans laquelle le carbodiimide de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) est présent dans une quantité comprise entre 0,5 et 10,0 %, par rapport au poids total de la composition.
3. Composition adhésive dentaire suivant la revendication 1, dans laquelle le méthacrylate ou l'acrylate est présent dans une quantité comprise entre 50 et 97,4 %, par rapport au poids total de la composition.
4. Composition adhésive dentaire suivant la revendication 1, comprenant, en outre, un solvant organique.
5. Composition adhésive dentaire suivant la revendication 4, dans laquelle le solvant organique est présent dans une quantité de 99,9 %, par rapport au poids total de la composition.
6. Composition adhésive dentaire suivant la revendication 1, comprenant, en outre, une charge.
7. Composition adhésive dentaire suivant la revendication 6, dans laquelle la charge est présente dans une quantité de 85,5 %, par rapport au poids total de la composition.



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

BE 9200736  
BO 3854

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                               | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                                  | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)          |
| X                                                                                                                                                                                                                                   | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 005, no. 041 (C-047)18 Mars 1981<br>& JP-A-55 164 611 ( SEKISUI CHEM CO LTD )<br>* abrégé * | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      | A61K6/00                                      |
|                                                                                                                                                                                                                                     | ---                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                   | EP-A-0 268 463 (UNIVERSITY OF DAYTON)<br>* revendications 7-8 *                                                               | 1                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                     | ---                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                               |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | EP-A-0 029 411 (BATELLE MEMORIAL INSTITUTE)<br>* page 15, ligne 15 - ligne 26;<br>revendications *                            | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                     | -----                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                          | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5) |
|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                          | A61K<br>A61L                                  |
| Date d'achèvement de la recherche<br>26 MARS 1993                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                               | Examineur<br>G.COUSINS-VAN STEEN                                                                                                                                                                                                                                         |                                               |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                               |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                               | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                               |

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

BE 9200736  
BO 3854

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.

26/03/93

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP-A-0268463                                    | 25-05-88               | US-A- 4778471                           | 18-10-88               |
|                                                 |                        | CA-A- 1297796                           | 24-03-92               |
|                                                 |                        | DE-A- 3779404                           | 02-07-92               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| EP-A-0029411                                    | 27-05-81               | AT-T- 7708                              | 15-06-84               |
|                                                 |                        | AU-A- 6482380                           | 03-06-81               |
|                                                 |                        | WO-A- 8101412                           | 28-05-81               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |