



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 667 803 A5

⑤① Int. Cl.4: A 61 K 6/08  
A 61 C 13/00  
C 08 L 33/08  
C 08 L 33/10

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑲ Numéro de la demande: 3535/86

⑳ Date de dépôt: 03.09.1986

⑳ Priorité(s): 11.09.1985 JP 60-199386

㉔ Brevet délivré le: 15.11.1988

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 15.11.1988

⑦③ Titulaire(s):  
G-C Dental Industrial Corp., Itabashi-ku/Tokyo  
(JP)

⑦② Inventeur(s):  
Kubota, Takao, Kamakura-shi/Kanagawa-ken  
(JP)  
Sakuma, Tetsuro, Tokorozawa-shi/Saitama-ken  
(JP)  
Nakazato, Ryoji, Tokorozawa-shi/Saitama-ken  
(JP)

⑦④ Mandataire:  
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ **Composition photodurcissable pour la restauration dentaire.**

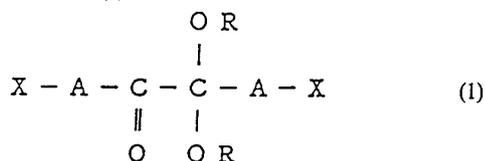
⑤⑦ Une composition pour restauration dentaire, photo-  
durcissable, comprenant a) un composé polyméri-  
sable ayant au moins une double liaison éthylénique, b) au  
moins un initiateur de photopolymérisation sélectionné  
parmi des composés dérivés d'un cétal ici définis, c) au  
moins un initiateur de photopolymérisation sélectionné  
parmi des composés dérivés d'une thioxanthone ici défini-  
s, d) un agent réducteur et e) une masse de remplissage.

## REVENDEICATIONS

1. Composition photodurcissable destinée à la restauration dentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend les cinq composants constitutionnels suivants:

a) un composé polymérisable contenant au moins une double liaison éthylénique dans sa formule structurelle;

b) au moins un initiateur de photopolymérisation sélectionné parmi des composés dérivés d'un cétal représentés en termes de la formule générale suivante (1):



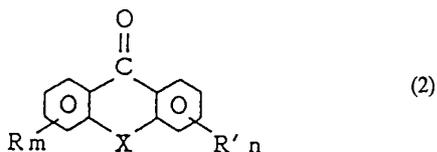
où

X est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant 1 à 5 atomes de carbone;

A est un cycle benzénique;

R est un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alkylaryle ayant 7 à 9 atomes de carbone ou un groupe  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$  R' dans lequel n est un nombre entier de 2 à 5, m est un nombre entier de 1 à 5 et R' est un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone;

c) au moins un initiateur de photopolymérisation sélectionné parmi des composés dérivés d'une thioxanthone représentés en termes de la formule générale suivante (2):



où

X indique un groupe  $>\text{S}$ ,  $>\text{SO}$  et  $>\text{SO}_2$ ;

R et R' représentent chacun un groupe alkyle primaire, un groupe alkyle substitué, un groupe alcoxy, un atome d'hydrogène, un groupe nitro ou un groupe bivalent insaturé formant une structure de condensation cyclique;

m et n représentent chacun O ou un nombre entier de 1 à 4;

d) un agent réducteur;

e) une masse de remplissage.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé polymérisable ayant au moins une double liaison éthylénique est un diacrylate et/ou un diméthacrylate.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé dérivé d'un cétal est l'un quelconque parmi les benzyldiméthylcétal, benzyldiéthylcétal, benzyldi-(2-méthoxyéthyl)cétal et 4,4'-diméthylbenzyldiméthylcétal.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la concentration de composé dérivé d'un cétal par rapport au composé polymérisable ayant au moins une double liaison éthylénique est de 0,01 à 5% en poids.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'initiateur de photopolymérisation dérivé d'une thioxanthone est l'un quelconque parmi les thioxanthone 2-chlorothioxanthone, 2,4-diméthylthioxanthone, 2,4-diéthylthioxanthone et 2,4-diisopropylthioxanthone.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la concentration de l'initiateur de photopolymérisation dérivé d'une thioxanthone par rapport au produit polymérisable ayant au moins une double liaison éthylénique est de 0,01 à 5% en poids.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'agent réducteur est l'un quelconque parmi les méthacry-

late de diméthylaminoéthyle, triéthanolamine, ester méthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque et ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la concentration d'agent réducteur par rapport au composé polymérisable ayant au moins une double liaison éthylénique est de 0,01 à 5% en poids.

## DESCRIPTION

La présente invention concerne une composition photodurcissable pour la restauration dentaire et, en particulier, une composition pour la restauration dentaire dont le durcissement est hautement sensible à des sources de lumière visible et ultraviolette, fournissant une masse solide de polymérisation d'excellentes propriétés physiques et stabilité de couleur.

L'utilisation de résines mixtes pour restauration dentaire, dont le durcissement résulte de réactions chimiques ou photochimiques, est bien connue en médecine dentaire. Les résines mixtes de durcissement chimique utilisées pour obturation dentaire sont des produits pâteux, composés essentiellement d'une masse de remplissage inorganique finement divisée et d'une résine agglomérante pour lier les particules de la masse de remplissage. Ce produit pâteux est constitué par deux parties, une partie contenant un peroxyde et l'autre partie contenant une amine. Pour l'utilisation, on mélange les deux parties et le mélange résultant remplit la cavité d'une dent cariée. Par la suite, la résine de liaison est polymérisée et durcie dans un certain laps de temps, résultat de la réaction redox peroxyde-amine. Du point de vue manipulation, ce type de résine présente le désavantage que son temps de durcissement est bien précis et qu'un opérateur doit finir le remplissage de la cavité avant le durcissement, pendant que la résine conserve sa malléabilité.

Concernant les résines mixtes d'obturation, à durcissement photosensible, dans lesquelles on utilise un catalyseur de photopolymérisation, la réaction de durcissement ne se produit que si on les expose à la lumière. Pour cette raison, elles présentent un certain nombre d'avantages de manipulation, car leur temps de durcissement est sensiblement contrôlé par l'opérateur, de façon à obtenir des résultats optimaux pour la procédure du traitement et le temps employé. En médecine dentaire, les résines photodurcissables sont de plus en plus utilisées.

Parmi nombre de compositions connues pour le type de matériau d'obturation dentaire photodurcissable, on utilise souvent des matériaux d'obturation dont le durcissement est sensible à la lumière visible, car ils peuvent être employés dans la bouche sans aucun danger. Par exemple, de telles compositions sont décrites dans le brevet anglais N° 1 408 265, ainsi que dans les demandes de brevets japonais publiées N°s 57-187377, 53-62394, 57-54107, 57-77609 et 58-65704, qui concernent l'emploi d'une  $\alpha$ -dicétone et d'un agent réducteur, comme divulgué par la description du brevet anglais N° 1 408 265. Cependant, dans la plupart des cas, les produits actuellement disponibles font usage de combinaisons camphoquinone-amine.

Les matériaux d'obturation photodurcissables réagissent surtout à des radiations lumineuses de longueur d'onde de 400 à 500 nm, mais ne produisent pas de masses solides satisfaisantes sous des lumières de longueur d'onde au-dessous de 400 nm. Ils sont aussi sensibles à l'intensité de la lumière, de sorte que, dans les portions éloignées de la source lumineuse, des réactions incomplètes ont tendance à se produire, laissant derrière une quantité plus grande de monomère résiduel. Cela aboutit souvent à une détérioration des propriétés physiques et de la stabilité de couleur, du point de vue clinique.

Des compositions durcissant sous l'effet de la lumière ultraviolette sont connues par le brevet japonais N° 51-2235 et par la demande de brevet japonais publiée N° 53-82088, par exemple. Des radiations ultraviolettes de longueur d'onde de 300 nm ou moins ne peuvent pas être utilisées directement dans la bouche, car elles sont







	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12
Composé dérivé d'un cétal Quantité (g)	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Benzyl-diéthyl-cétal 0,5	Benzyl-di-(2-méthoxyéthyl)cétal 0,5	4,4'-diméthylbenzyl-diméthylcétal 0,5	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5
Composé dérivé d'une thioxanthone Quantité (g)	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2
Agent réducteur Quantité (g)	Triéthanolamine 0,5	Ester méthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5			
Temps de durcissement Lumière visible (min/s) Lumière ultra-violette (min/s)	30'' (1'30'')	35'' (1'40'')	30'' (1'30'')	35'' (1'35'')	35'' (1'40'')	25'' (1'20'')
Force compressive (kg/cm <sup>2</sup> )	3899	3612	3927	3700	3666	4078
Épaisseur de durcissement (mm)	5,50	4,23	5,60	4,57	4,47	5,93
Stabilité de couleur	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore

	Exemple 13		Exemple 14		Exemple de comparaison 1	Exemple de comparaison 2	Exemple de comparaison 3	Exemple de comparaison 4
Composé dérivé d'un cétal Quantité (g)	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5		Benzyl-diméthyl-cétal 0,25	Benzyl-diéthyl-cétal 0,25	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	—	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Benzyl-diméthyl-cétal 0,005
Composé dérivé d'une thioxanthone Quantité (g)	2-Chloro-thioxanthone 0,1	Thioxanthone 0,1	2-Chlorothioxanthone 0,2		—	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2
Agent réducteur Quantité (g)	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5		Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5		Diméthylamino-éthylméthacrylate 0,5	Diméthylamino-éthylméthacrylate 0,5	—	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5
Temps de durcissement Lumière visible (min/s) Lumière ultra-violette (min/s)	25'' (1'15'')		25'' (1'15'')		Non durci (1'50'')	> 2'00'' (> 10'00'')	2'00'' (4'45'')	> 2'00'' (> 10'00'')
Force compressive (kg/cm <sup>2</sup> )	4120		4119		—	—	—	—
Épaisseur de durcissement (mm)	5,88		5,91		—	—	—	—
Stabilité de couleur	Incolore		Incolore		—	—	—	—

	Exemple de comparaison 5	Exemple de comparaison 6	Exemple de comparaison 7	Exemple de comparaison 8	Exemple de comparaison 9	Exemple de comparaison 10
Composé dérivé d'un cétal Quantité (g)	Benzyl-diméthyl-cétal 6	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Benzyl-diméthyl-cétal 0,5	Camphoquinone 0,5
Composé dérivé d'une thioxanthone Quantité (g)	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,005	2-Chlorothioxanthone 6	2-Chlorothioxanthone 0,2	2-Chlorothioxanthone 0,2	—
Agent réducteur Quantité (g)	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,5	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 0,005	Ester éthylique de l'acide 4-diméthylaminobenzoïque 6	Hexylamine 0,5
Temps de durcissement Lumière visible (min/s) Lumière ultraviolette (min/s)	35'' (1'45'')	Non durci (1'50'')	35'' (1'40'')	> 2'00'' (4'45'')	35'' (1'45'')	45'' (Non durci)
Force compressive (kg/cm <sup>2</sup> )	1821	—	1359	—	2907	3401
Épaisseur de durcissement (mm)	3,30	—	4,28	—	4,77	3,08
Stabilité de couleur	Incolore	—	Brun	—	Jaune	Jaune

Comme on peut l'apprécier par les résultats des exemples 1 à 14, les compositions selon la présente invention montrent une capacité de durcissement améliorée pour les deux sources de lumière visible et ultraviolette par rapport aux compositions connues de l'état de la technique (exemple de comparaison 10); celles en premier lieu durcissent dans une période de temps d'irradiation plus courte et présentent une large épaisseur de durcissement. Par ailleurs, les masses durcies obtenues à partir des compositions de la présente invention ne montrent aucun signe de coloration, présentant ainsi une meilleure stabilité de couleur que celles de l'état de la technique. Les compositions de la présente invention ont aussi une haute force de cohésion.

Les compositions pour restauration dentaire photodurcissables faisant l'objet de la présente invention donnent, par irradiation lumineuse de courte durée, des masses durcies de meilleures propriétés, en dépit d'une large épaisseur de matériel d'obturation dentaire.

Avec les matériaux de restauration obtenus à partir de ces compositions, on obtient des résultats cliniquement satisfaisants même après un laps de temps de deux ans dans la bouche. Autrement dit, ces matériaux ne montrent aucun signe de décoloration, d'usure ou de cassure, au contraire de ce qui se passe avec les produits conventionnels. Ainsi, les matériaux de restauration obtenus à partir des compositions faisant l'objet de la présente invention peuvent être employés à des fins dentaires, de façon satisfaisante, y compris à des résines dentaires mixtes destinées aux obturations dentaires, résines synthétiques pour les couronnes, résines pour des obturations, résines pour couronnes jaquettes, résines pour dents artificielles ou pour dentiers de base acrylique, résines de réparation, résines acryliques pour restauration de dentiers, résines d'empreinte et résines pour orthodontie.