

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 727 020**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **94 13910**

⑤1 Int Cl⁶ : A 61 L 27/00, A 61 C 13/30

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 21.11.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.05.96 Bulletin 96/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : REYNAUD MARC — FR et
REYNAUD PIERRE LUC — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CHU MANH, REYNAUD MARC et
REYNAUD PIERRE LUC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET BRUDER.

⑤4 **ELEMENT PROTHETIQUE, ET NOTAMMENT TENON DENTAIRE EN MATERIAU COMPOSITE.**

⑤7 La présente invention concerne un profilé en matériau composite destiné à constituer un élément prothétique, et notamment un tenon dentaire, comportant une âme, constituée de fibres longitudinales équitendues s'étendant sur toute la longueur du profilé, qui est noyée dans une matrice de résine, et un procédé de fabrication d'un tel profilé.

Ce profilé est caractérisé en ce que cette matrice de résine contient au moins un oxyde métallique biocompatible dont l'indice de réfraction est supérieur à l'indice de réfraction de la dentine.

FR 2 727 020 - A1



La présente invention concerne un profilé en matériau composite destiné à constituer un élément prothétique et notamment un tenon dentaire, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel profilé.

5 On sait que, dans le domaine dentaire, afin d'assurer la pérennité de la substance dentaire d'une dent, on fait appel à des tenons métalliques qui sont vissés ou scellés dans celle-ci. De tels tenons métalliques présentent un certain nombre d'inconvénients, qui sont liés principalement à la grande
10 différence qui existe entre les caractéristiques mécaniques de ces tenons et celles de la dentine dans laquelle ils sont disposés.

Afin d'éviter de tels inconvénients, on a proposé de faire appel à des tenons en matériau composite, constitués
15 notamment d'une matrice de résine biocompatible, et notamment une résine époxy, dans laquelle sont noyées des fibres de carbone ou de verre.

Dans certains modes de mise en oeuvre, les fibres sont des fibres longitudinales qui s'étendent sur la totalité de la
20 longueur du tenon et qui sont équitendues dans celui-ci. Les tenons ainsi constitués, en raison de leurs caractéristiques mécaniques proches de celles de la dentine, réduisent de façon notable les inconvénients précédemment mentionnés.

Cependant, de tels tenons présentent l'inconvénient
25 d'être transparents à toute radiographie aux rayons X, si bien que leur positionnement est particulièrement difficile à établir à l'aide de l'appareillage classique dont disposent les praticiens.

On connaît dans l'état antérieur de la technique des produits que l'on ajoute aux pâtes de reconstitution dentaire, afin de leur donner une certaine opacité permettant de voir la dent reconstituée par une radiographie au rayon X. On a ainsi
5 proposé dans le brevet américain US-A-4 503 169 d'inclure dans des pâtes de reconstitution dentaire des oxydes de zirconium qui permettent de conférer à la dent ainsi reconstituée une opacité aux rayons X voisine de celle des dents naturelles.

La présente invention a pour but de proposer un moyen
10 permettant de rendre radio-opaques les éléments prothétiques utilisés dans l'art dentaire formés de matériaux composites à base de résines, notamment de résine époxy, renforcés par des fibres, notamment des fibres longues de carbone unidirectionnelles, de façon à leur conférer un indice de
15 réfraction supérieur à celui de la dentine.

La présente invention a ainsi pour objet un profilé en matériau composite destiné à constituer un élément prothétique, et notamment un tenon dentaire, comportant une âme, constituée de fibres longitudinales équitendues s'étendant sur toute la
20 longueur du profilé, qui est noyée dans une matrice de résine, caractérisé en ce que cette matrice de résine contient au moins un oxyde métallique biocompatible dont l'indice de réfraction est supérieur à l'indice de réfraction de la dentine.

Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention les oxydes
25 métalliques se présentent sous la forme de granules ou microbilles dont les dimensions sont inférieures au diamètre moyen des fibres.

La demanderesse a constaté que dans les cas où le profilé était constitué de fibres équitendues noyées dans une matrice

de résine fabriquée par un procédé de pultrusion, c'est-à-dire un procédé d'extrusion dans lequel on admet au passage dans une filière à la fois des fibres, et notamment des fibres de carbone ou de verre, sous tension, et une matrice de résine, l'adjonction d'oxydes métalliques dans la matrice de résine à 5 extruder rendait particulièrement difficile ladite opération d'extrusion.

Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention celle-ci a également pour but de proposer un moyen permettant de réaliser 10 de façon facile la pultrusion de tels profilés. Pour ce faire, suivant l'invention, une partie de l'oxyde métallique ou des oxydes métalliques choisis nécessaires pour conférer l'opacité est associée aux fibres, c'est-à-dire soit introduite dans celles-ci soit disposée à leur surface, de façon à constituer 15 un revêtement en bonne adhérence avec celle-ci.

Dans une variante de ce mode de mise en oeuvre de l'invention, ledit oxyde métallique associé aux fibres est commun avec celui ou ceux contenus dans la matrice de résine.

Un tel mode de mise en oeuvre de l'invention est 20 particulièrement intéressant en ce qu'il permet, à opacité globale résultante identique, de diminuer la quantité dudit oxyde métallique contenu dans la résine, ce qui permet de diminuer la compacité globale du matériau et ainsi de faciliter l'opération de pultrusion.

25 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un profilé en matériau composite, destiné à constituer un élément prothétique, et notamment un tenon dentaire, comportant une âme constituée de fibres longitudinales équitendues s'étendant sur toute la longueur du

profilé, cette âme étant noyée dans une matrice de résine, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

- associée aux fibres au moins un oxyde métallique biocompatible, dont l'indice de réfraction est supérieur à
5 l'indice de réfraction de la dentine,

- mélanger à ladite matrice de résine au moins un oxyde métallique biocompatible, dont l'indice de réfraction est supérieur à l'indice de réfraction de la dentine,

- extruder les fibres et la matrice de résine contenant
10 ledit oxyde métallique tout en maintenant lesdites fibres équitendues.

L'un au moins des oxydes métalliques associé aux fibres peut être identique à celui, ou l'un de ceux, mélangé à la matrice de résine.

15 Dans un mode de mise en oeuvre particulièrement intéressant de l'invention les fibres enrobées d'oxydes métalliques reçoivent un agent de pontage spécifique destiné à favoriser leur liaison avec la matrice de résine, cet agent de pontage pouvant, dans la majorité des cas, être constitué de
20 silanes.

Le revêtement d'oxyde métallique peut être réalisé sur toute la surface des fibres par une imprégnation thermique lorsque la température de fusion des fibres est plus élevée que celle des oxydes métalliques. Dans de telles conditions, la
25 granulométrie des oxydes métalliques n'a que peu d'influence sur la radio-opacité. On peut également réaliser ledit revêtement, notamment dans le cas où la température de fusion des fibres est inférieure à celle de l'oxyde métallique, en

faisant appel à un procédé de projection et notamment un procédé de projection plasma.

Suivant ce mode de mise en oeuvre, les fibres provenant de bobines de stockage traversent un bac d'imprégnation où elles sont imprégnées d'oxyde métallique à l'état fondu puis ces fibres sont essorées et séchées dans une seconde enceinte dont la température diminue progressivement.

On décrira ci-après, à titre d'exemple non limitatif, une forme d'exécution de la présente invention, en référence au dessin annexé sur lequel :

- La figure 1 est une vue schématique illustrant un mode de mise en oeuvre général de profilés suivant l'invention.

- La figure 2 est une vue schématique d'une variante de mise en oeuvre de l'invention.

Suivant l'invention on incorpore à une matrice constituée d'une résine thermodurcissable, ou d'une résine thermoplastique, des oxydes métalliques qui, d'une part sont biocompatibles, afin de ne pas provoquer de problèmes d'acceptation de la part de l'organisme du patient et qui, d'autre part, possèdent un indice de réfraction supérieur à celui de la dentine, voire à celui de la structure osseuse et, de préférence, très supérieur à celle-ci.

On sait que l'indice de réfraction de la structure osseuse est de l'ordre de 1,65 et que celle de la dentine est quant à elle de l'ordre de 1,6. Dans ces conditions un élément prothétique dentaire pour être détectable par radiographie aux rayons X devra avoir un indice de réfraction au moins légèrement supérieur à 1,6 si l'on veut pouvoir le distinguer de la dentine et au moins légèrement supérieur à 1,7 si l'on

veut pouvoir le distinguer de la structure osseuse. Bien entendu, du simple point de vue optique, plus l'indice de réfraction de l'élément prothétique est élevé plus la détection de celui-ci est facile à réaliser par radiographie X.

5 Les oxydes métalliques les plus intéressants, qui sont ainsi susceptibles d'être utilisés dans la mise en oeuvre de la présente invention sont :

	l'oxyde de magnésium	Mg O ₂	n = 1,74
10	l'oxyde de calcium	Ca O ₂	n = 1,89
	l'oxyde de strontium	Sr O	n = 1,81
	l'oxyde de baryum	Ba O ₂	n = 1,98
	l'oxyde de zirconium	Zr O ₂	n = 2,13 à 2,20
	l'oxyde de titane	Ti O ₂	n = 2,61 à 2,90

15 Dans le cas d'éléments prothétiques en matériau composite, et notamment dans le cas où ces derniers sont obtenus par pultrusion, une des difficultés provient de ce que cette opération est rendue particulièrement difficile dans certains cas, lorsque l'on ajoute à la matrice de résine des
20 oxydes métalliques en quantité suffisante pour lui conférer un indice de réfraction suffisamment élevé pour que l'élément prothétique soit repérable par radiographie X. Cet ajout d'oxydes métalliques a pour effet d'augmenter la compacité du produit à extruder, ce qui rend parfois l'opération
25 particulièrement difficile à réaliser.

Dans une première étape du procédé suivant l'invention, On mélange tout d'abord à la matrice de résine l'oxyde métallique choisi, par exemple par malaxage. Dans une seconde étape, comme représenté sur la figure 1, on fait passer dans un

bac 1, contenant le mélange de résine et d'oxydes métalliques choisis, un faisceau de fibres 3, notamment des fibres de carbone ou de verre qui sont stockées sur des bobines 5. L'ensemble traverse une filière 7 d'une extrudeuse 8 et, 5 simultanément à cette extrusion, les fibres 3 sont soumises à une tension par un système de tirage constitué, de façon connue, par des "chenilles" 9, 9'. En sortie de la filière 7, le profilé obtenu est polymérisé. Si le profilé composite ainsi obtenu est destiné à constituer des tenons dentaires il est 10 ensuite découpé à longueur et éventuellement usiné.

Dans un premier exemple de mise en oeuvre de l'invention on réalise un mélange de résine époxy avec 25% en poids d'oxyde de baryum et 25% en poids d'oxyde de titane. Physiquement, afin de faciliter le passage dans la filière 7 de 15 l'extrudeuse 8, les oxydes métalliques introduits dans la matrice de résine se présentent préférentiellement sous la forme de microbilles. De façon intéressante la granulométrie moyenne de ces microbilles est inférieure au diamètre moyen des fibres. Les fibres utilisées sont des fibres de carbone haute 20 performance d'un diamètre de l'ordre de 8 μm qui sont préférentiellement rassemblées en mèches de 3000 à 6000 filaments. Le diamètre de la filière 7 est tel que l'on obtient, en sortie de l'extrudeuse 8, un profilé d'un diamètre d'environ 2 mm. Un tel profilé est particulièrement apte à être utilisé pour 25 réaliser des tenons dentaires.

La radio-opacité du profilé obtenu s'est révélée supérieure à celle de la dentine, son indice de réfraction étant de 1,69. Un tel profilé peut ainsi notamment être utilisé comme tenon dentaire et est localisable dans les examens en

radiographie X lorsque l'on observe la dent du côté de la racine.

Dans un second exemple de mise en oeuvre de l'invention on réalise un mélange de résine époxy avec 39 % en poids d'oxyde de titane. Physiquement l'oxyde de titane mélangé à la
5 résine se présente comme précédemment sous la forme de microbilles dont la granulométrie moyenne est de l'ordre de 2 μm . Les fibres utilisées sont des fibres de carbone haute performance d'un diamètre de l'ordre de 8 μm . Le diamètre de la
10 filière utilisée est le même que précédemment.

A l'examen, la radio-opacité du profilé obtenu s'est révélée être très supérieure non seulement à celle de la dentine mais également à celle de la structure osseuse, et à celle de l'émail de la dent ($n = 1,65$), son indice de
15 réfraction étant de 1,82, si bien qu'un tel profilé est localisable par radiographie X même à travers l'émail d'une dent.

Comme mentionné précédemment, on a constaté lors des différentes mises en oeuvre de l'invention que le passage du
20 produit (c'est à dire de l'ensemble constitué d'une part par le mélange de résine et d'oxydes métalliques et d'autre part par les fibres) dans la filière de l'extrudeuse était rendu plus difficile, lorsque les profilés étaient de faible diamètre et possédaient des indices de réfraction élevés.

25 Afin d'éviter cet inconvénient on enrobe les fibres avec un oxyde métallique donné, ou un mélange de plusieurs oxydes métalliques. Dans un tel mode de mise en oeuvre les fibres peuvent recevoir éventuellement un traitement préalable destiné à favoriser leur accrochage avec les oxydes métalliques

dont on souhaite les enrober. Après un tel enrobage les fibres peuvent être stockées en bobine en attendant leur utilisation ultérieure. Une telle façon de procéder permet, pour une quantité déterminée d'oxydes métalliques utilisée dans le produit, de diminuer celle mélangée à la matrice de résine, ce qui diminue la compacité du mélange résine/oxyde métallique et améliore du même coup le passage du produit dans la filière.

Il est ainsi possible d'obtenir des profilés en matériau composite à fibres de carbone équitendues qui possèdent des indices de réfraction élevés, très supérieurs à ceux de la structure osseuse voisine, ce qui présente un grand intérêt dans nombre d'applications médicales telles que par exemple les implants articulaires etc.

Pour enrober les fibres avec les oxydes métalliques on les fait passer de préférence dans un bain contenant les oxydes métalliques en fusion. Lorsque la température de fusion d'un oxyde donné est supérieure à celle de la fibre, ce qui est notamment le cas lorsque l'on souhaite revêtir des fibres de verre avec de l'oxyde de titane, on peut avoir recours à un procédé de projection sous plasma de l'oxyde métallique.

Dans un troisième exemple de mise en oeuvre de l'invention on reprend les proportions d'oxyde de titane et d'oxyde de baryum données au premier exemple, mais en déposant l'oxyde de baryum sur les fibres et en mélangeant l'oxyde de titane à la résine. De cette façon les fibres peuvent être revêtues par immersion à chaud car l'on n'est pas gêné par la valeur élevée de la température de fusion de l'oxyde de titane, puisque celui-ci est mélangé à la résine. Il est ainsi dans ce cas possible d'utiliser non seulement des fibres de carbone

mais également des fibres de verre puisque la température de fusion de l'oxyde de baryum est inférieure à celle du verre.

On peut également, suivant l'invention, mélanger à la matrice de résine le même oxyde métallique que celui déposé sur
5 les fibres.

On peut bien entendu mélanger à la résine plus de deux oxydes métalliques. On décrira ainsi ci-après un quatrième exemple de mise en oeuvre de l'invention dans lequel on a mélangé à une résine époxy 8,5 % en poids d'oxyde de zirconium,
10 10,5 % en poids d'oxyde de titane et 17,5 % en poids d'oxyde de baryum. Physiquement les oxydes introduits dans la résine se présentaient préférentiellement sous la forme de microbilles dont la granulométrie moyenne était de l'ordre de 12 μm . Les fibres utilisées étaient des fibres de carbone haute
15 performance d'un diamètre de l'ordre de 8 μm . Le diamètre de la filière était tel que l'on obtienne en sortie de l'extrudeuse un profilé d'un diamètre de 2 mm.

A l'examen, la radio-opacité du profilé obtenu s'est révélée légèrement supérieure à celle de la dentine puisque son
20 indice de réfraction est de 1,66.

Afin d'améliorer l'adhérence des fibres, ou des fibres enrobées par des oxydes, avec la matrice de résine on peut réaliser leur ensimage préalablement à leur introduction dans la résine. Un tel ensimage consiste, de façon connue, à
25 réaliser un traitement de surface des fibres, enrobées ou non, à l'aide d'un élément "liant" dont le rôle est de constituer un pontage chimique avec les molécules de la matrice de résine.

Pour ce faire, ainsi que représenté sur la figure 2 on admet des fibres 3 stockées sur des bobines 5, dans une

enceinte 13 chauffée par des résistances 15 où les oxydes métalliques 17 sont maintenus à l'état fondu, puis dans une enceinte d'essorage et séchage 19 où la température diminue progressivement. En sortie de l'enceinte 19 des moyens de pulvérisation 21 projettent sur les fibres l'élément liant choisi, et finalement les fibres traitées sont enroulées sur une bobine de stockage 23.

Les oxydes métalliques peuvent être également incorporés à la fibre elle-même. Ainsi, notamment dans le cas de fibres de verre, les oxydes métalliques peuvent être introduits dans les fibres lors de leur fabrication.

Les oxydes métalliques peuvent se présenter à la fois, dans un même profilé, sous la forme de granules, ou microbilles, et sous une forme hétérogène. Préférentiellement, ils se présenteront en majorité sous forme de microbilles.

REVENDEICATIONS

1. Profilé en matériau composite destiné à constituer un
5 élément prothétique, et notamment un tenon dentaire, comportant
une âme, constituée de fibres longitudinales équitendues
s'étendant sur toute la longueur du profilé, qui est noyée dans
une matrice de résine, caractérisé en ce que cette matrice de
résine contient au moins un oxyde métallique biocompatible
10 dont l'indice de réfraction est supérieur à l'indice de
réfraction de la dentine.

2. Profilé suivant la revendication 1 caractérisé en ce
que au moins un oxyde métallique dont l'indice de réfraction
est supérieur à l'indice de réfraction de la dentine est
15 associé aux fibres.

3. Profilé suivant la revendication 2 caractérisé en ce
que le susdit oxyde métallique associé aux fibres est disposé à
la surface de celles-ci.

4. Profilé suivant la revendication 2 caractérisé en ce
20 que les fibres sont des fibres de verre et les susdits oxydes
métalliques associés aux fibres sont incorporés à l'intérieur
de celles-ci.

5. Profilé suivant l'une des revendications 2 à 4
caractérisé en ce que ledit oxyde métallique associé aux fibres
25 est commun avec celui ou ceux contenus dans la matrice de
résine.

6. Profilé suivant l'une des revendications précédentes
caractérisé en ce que les oxydes métalliques se présentent sous

la forme de granules ou microbilles dont les dimensions sont inférieures au diamètre moyen des fibres.

7. Profilé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les fibres sont revêtues d'un agent de pontage destiné à les relier à la matrice de résine.

8. Procédé de fabrication d'un profilé en matériau composite, destiné à constituer un élément prothétique, et notamment un tenon dentaire, comportant une âme constituée de fibres longitudinales équitendues s'étendant sur toute la longueur du profilé, cette âme étant noyée dans une matrice de résine, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

- associer aux fibres au moins un oxyde métallique biocompatible, dont l'indice de réfraction est supérieur à l'indice de réfraction de la dentine,

- mélanger à ladite matrice de résine au moins un oxyde métallique biocompatible, dont l'indice de réfraction est supérieur à l'indice de réfraction de la dentine,

- extruder les fibres et la matrice de résine contenant ledit oxyde métallique tout en maintenant lesdites fibres équitendues.

9. Procédé suivant la revendication 8 caractérisé en ce que le susdit oxyde métallique associé aux fibres est disposé à la surface de celles-ci, à la façon d'un revêtement.

10. Procédé suivant la revendication 9 caractérisé en ce que le revêtement d'oxyde métallique est réalisé, sur toute la surface des fibres par un passage dans un bain d'oxyde métallique fondu.

11. Procédé suivant la revendication 9 caractérisé en ce que le revêtement d'oxyde métallique est réalisé par un procédé de projection plasma.

12. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 11
5 caractérisé en ce que les fibres sont des fibres de verre et le susdit oxyde métallique associé aux fibres est incorporé à celles-ci au cours de leur fabrication.

13. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 12
10 caractérisé en ce que l'un au moins des oxydes métalliques associé aux fibres peut être identique à celui, ou l'un de ceux, mélangé à la matrice de résine.

14. Procédé suivant la revendication 10 caractérisé en ce que les fibres traversent un bac d'imprégnation (13) où elles sont imprégnées d'au moins un oxyde métallique à l'état fondu,
15 puis ces fibres sont essorées et séchées dans une enceinte (19) dont la température diminue progressivement.

15. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 14
20 caractérisé en ce que les fibres après avoir reçu ledit oxyde métallique associé sont recouvertes d'un agent de pontage spécifique destiné à les relier à la matrice de résine.

16. Procédé suivant la revendication 15 caractérisé en ce que l'agent de pontage est un silane.

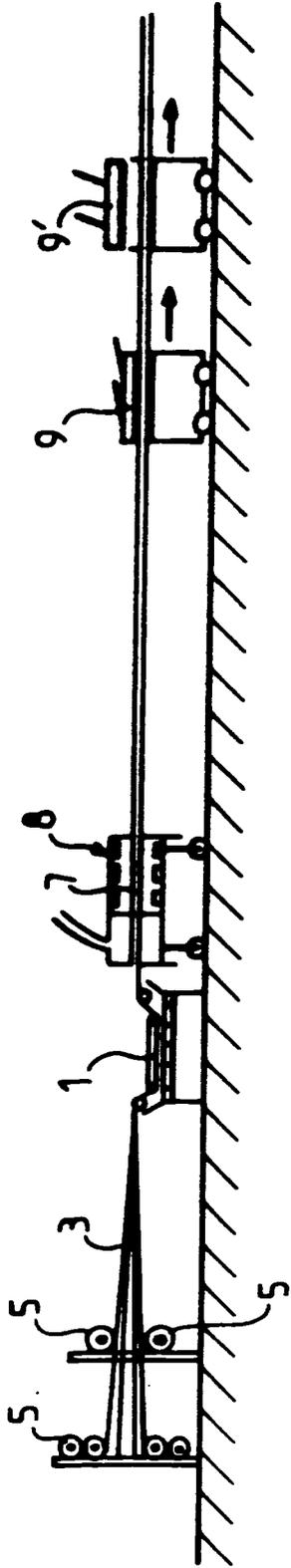


FIG. 1

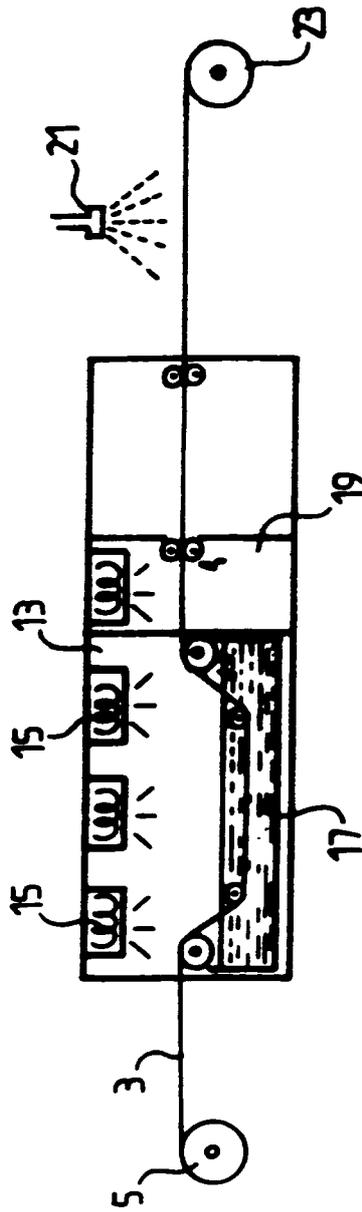


FIG. 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 508631
FR 9413910

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 432 001 (REYNAUD MARC ;REYNAUD PIERRE LUC (FR); DURET FRANCOIS (FR); DURET) 12 Juin 1991 * le document en entier * ---	2-9,13, 15,16
Y	GB-A-2 028 855 (WILSON A;SCED I) 12 Mars 1980 * page 1, ligne 55 - ligne 58 * ---	2-6,8,9
Y	WO-A-89 04640 (UNIV CONNECTICUT) 1 Juin 1989 * page 12, alinéa 1 - alinéa 2 * * page 13, alinéa 1 * ---	7,15,16
Y	DE-U-94 00 070 (KREBBER BURGHARDT) 11 Mai 1994 * page 1, ligne 46 * ---	13
A	FR-A-2 641 697 (REYNAUD MARC ;REYNAUD JEAN LUC (FR); DURET FRANCOIS (FR); DURET BE) 20 Juillet 1990 ---	
A	EP-A-0 462 512 (LEE HOWARD G) 27 Décembre 1991 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K A61L C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 Juillet 1995		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 : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1500 (03.82) (POMC13)