



DEPARTEMENT FACULTAIRE ODONTOLOGIQUE

FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE

Année de soutenance : 2024

N°:

THESE POUR LE

DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée et soutenue publiquement le 17 septembre 2024

Par Maxime MENANTEAU

Né le 6 décembre 1999 à Paris – France

Le 10-MDP, un incontournable des colles auto-adhésives dans le collage
de la zircone ?

JURY

Président : Monsieur le Professeur Philippe BOITELLE

Assesseurs : Madame le Docteur Marion DEHURTEVENT

Monsieur le Docteur Corentin DENIS

Madame le Docteur Angéline LEBLANC

Président de l'Université	:	Pr. R. BORDET
Directrice Générale des Services de l'Université	:	M-D. SAVINA
Doyen UFR3S	:	Pr. D. LACROIX
Directrice des Services d'Appui UFR3S	:	G. PIERSON
Doyen de la faculté d'Odontologie – UFR3S	:	Pr. C. DELFOSSE
Responsable des Services	:	N. RICHARD
Responsable de la Scolarité	:	G. DUPONT

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE.

PROFESSEURS DES UNIVERSITES :

K. AGOSSA Parodontologie

P. BOITELLE Responsable du Département de **Prothèses**

T. COLARD Fonction-Dysfonction, Imagerie, Biomatériaux

C. DELFOSSE **Doyen de la faculté d'Odontologie – UFR3S**
Odontologie Pédiatrique

E. DEVEAUX Responsable du Département de **Dentisterie Restauratrice Endodontie**

MAITRES DE CONFERENCES DES UNIVERSITES

T. BECAVIN	Fonction-Dysfonction, Imagerie, Biomatériaux
M. BEDEZ	Chirurgie Orale, Parodontologie, Biologie Orale
A. BLAIZOT	Prévention, Epidémiologie, Economie de la Santé, Odontologie Légale.
F. BOSCHIN	Responsable du Département de Parodontologie
C. CATTEAU	Responsable du Département de Prévention, Epidémiologie, Economie de la Santé, Odontologie Légale.
X. COUDEL	Biologie Orale
A. de BROUCKER	Fonction-Dysfonction, Imagerie, Biomatériaux
M. DEHURTEVENT	Prothèses
T. DELCAMBRE	Prothèses
C. DENIS	Prothèses
F. DESCAMP	Prothèses
M. DUBAR	Parodontologie
A. GAMBIEZ	Dentisterie Restauratrice Endodontie
F. GRAUX	Prothèses
M. LINEZ	Dentisterie Restauratrice Endodontie
T. MARQUILLIER	Odontologie Pédiatrique

G. MAYER	Prothèses
L. NAWROCKI	Responsable du Département de Chirurgie Orale Chef du Service d'Odontologie A. Caumartin - CHU Lille
C. OLEJNIK	Responsable du Département de Biologie Orale
P. ROCHER	Fonction-Dysfonction, Imagerie, Biomatériaux
L. ROBBERECHT	Dentisterie Restauratrice Endodontie
M. SAVIGNAT	Responsable du Département des Fonction- Dysfonction, Imagerie, Biomatériaux
T. TRENTESAUX	Responsable du Département d' Odontologie Pédiatrique
J. VANDOMME	Prothèses
R. WAKAM KOUAM	Prothèses

Réglementation de présentation du mémoire de Thèse

Par délibération en date du 29 octobre 1998, le Conseil de la Faculté de Chirurgie Dentaire de l'Université de Lille a décidé que les opinions émises dans le contenu et les dédicaces des mémoires soutenus devant jury doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'ainsi aucune approbation, ni improbation ne leur est donnée.

REMERCIEMENTS

Aux membres du jury ...

Monsieur le Professeur Philippe BOITELLE

Professeur des Universités – Praticien Hospitalier

Section de Réhabilitation Oral

Département Prothèses

Docteur en Chirurgie Dentaire

Habilitation à Diriger des Recherches (Département facultaire odontologique)

Docteur de l'Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité. Spécialité : Mécanique des matériaux.

Master 2 recherche Biologie et Santé, mention Biologie cellulaire et biologie quantitative – Département facultaire odontologique

Maîtrise de Sciences Biologiques et Médicales – Département facultaire odontologique

CES d'Odontologie Prothétique option Prothèse fixée – Université Paris Descartes

Prix 2006 Annual Scholarship Award for outstanding academic achievements in dentistry – Pierre Fauchard Academy Foundation – New-York – U.S.A

Responsable du Département de Prothèses

Responsable de l'Unité Fonctionnelle de Prothèse

Responsable du DU Biomimétique, Esthétique et Numérique (Lille) Chargé de mission à la Formation Continue

Cher Professeur,

Je suis reconnaissant de l'honneur que vous me faites de présider ce jury de thèse.

Permettez-moi d'exprimer la joie et la reconnaissance d'avoir pu suivre votre enseignement et ainsi que de bénéficier de votre expérience.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de ma sincère reconnaissance.

Madame le Docteur Marion DEHURTEVENT

Maître de Conférences des Universités – Praticien hospitalier

Section de Réhabilitation Orale

Département Prothèses

Docteur en Chirurgie Dentaire

Master Recherche Biologique et Santé - Département facultaire odontologique

Doctorat de l'Université polytechnique des Hauts-De-France - École doctorale science de la matière, rayonnement et environnement de Lille

Habilitation à Diriger les Recherches - Département facultaire odontologique

Diplôme Universitaire en prothèse Amovible Complète - Département facultaire odontologique

Diplôme Universitaire d'Occlusodontie et de Réhabilitation Orale Fonctionnelle - Département facultaire odontologique

Certificat d'Étude Supérieure en Prothèse Fixée - Université de Nantes

Lauréate de l'Académie Nationale de Chirurgie Dentaire - 2018 Chargée de mission Nouvelles Technologies

*Je vous exprime mon profond respect à l'égard de vos enseignements et de votre
enthousiasme lors de vos cours.*

Veillez trouver ici mes remerciements les plus sincères.

Monsieur le Docteur Corentin DENIS

Maître de Conférences des Universités – Praticien Hospitalier

Section de Réhabilitation Orale Département Prothèses

Docteur en Chirurgie Dentaire

Master II « Sciences du médicaments » - Parcours « Dispositifs Médicaux –

Biomatériaux » - Département facultaire odontologique

C.E.S Prothèses Fixées – Université d’Aix-Marseille

Merci pour votre sympathie et votre bienveillance à mon égard ainsi que votre

dévouement lors des séances de travaux pratiques.

Je suis honoré que vous ayez accepté d’être membre de mon jury.

Veillez trouver dans ce travail toute ma gratitude.

Madame le Docteur Angéline LEBLANC

Chef de Clinique des Universités – Assistant Hospitalier des CSERD

Section de Réhabilitation Orale Département Prothèses

Docteur en Chirurgie Dentaire

Master I Biologie et Santé - Département facultaire odontologique

Cher Docteur Leblanc,

Je vous remercie énormément d'avoir accepté de diriger ma thèse.

Merci pour votre disponibilité et votre bienveillance.

Merci pour votre écoute et vos précieux conseils durant tout ce long travail.

Veillez trouver dans ces quelques mots mon profond remerciement.

A mes proches ...

12

**Le 10-MDP, un incontournable des colles auto-adhésives dans le collage
de la zircone ?**

Tables des matières

I. Introduction	19
II. Zircone	21
A. Histoire	21
B. Structure.....	23
1. Formes cristallines	23
a) Monoclinique.....	23
b) Tétragonale.....	24
c) Cubique	24
2. Familles	26
a) La 3 % molaire d'yttrium de poly cristaux de zircone tétragonaux (3Y-TZP).....	26
b) L'alumine trempée à la zircone infiltrée de verre (ZTA)	28
c) La zircone partiellement stabilisée renforcée aux cations de magnésium (Mg-PSZ)	29
d) Conclusion	30
C. Applications cliniques	31
1. Prothèse fixée.....	31
a) Indications et avantages.....	31
2. Implantologie	32
a) Avantages de l'implant en zircone	32
D. Inconvénient majeur du collage.....	32
III. Le 10-MDP.....	33
A. Histoire	33
B. Structure.....	34

C. Mécanisme d'action.....	35
1. Interaction 10 MDP-Tissus dentaires.....	35
2. Interaction 10 MDP-Zircone.....	37
D. Le 10-MDP versus les autres monomères	39
1. Le Phényl-P.....	40
2. Le GPDM	41
3. Les autres monomères (Penta, 6-MHP, pyrophosphate).....	42
4. Conclusion : pourquoi le 10-MDP ?	43
a) Étude.....	43
b) Méthode.....	43
c) Résultats.....	44
d) Limites.....	45
5. Conclusion.....	45
E. Quelles concentrations de 10-MDP ?	45
F. Une solution pour le collage de la zircone ?.....	49
G. Conclusion	50
IV. Les colles	52
A. Introduction.....	52
B. Propriétés	53
C. Composition des colles	54
1. Colles avec potentiel adhésif.....	54
2. Colles sans potentiel adhésif	54
3. Colles auto-adhésives	54
a) RelyX™ Unicem™ de chez 3M™	56
b) Conclusion	56
D. Nouvelle génération : les colles « universelles ».....	57
1. Introduction	57
2. Les nouvelles colles.....	58
a) RelyX™ Universal (RXU) de chez 3M™	58
b) Le Panavia™ SA universal (PSAU) de chez Kuraray	59
c) La G-CEM one™ de chez GC®	60
3. Les colles universelles et la zircone, un bon mariage ?.....	61
4. Cas clinique	63
a) Introduction.....	63

b) Protocole	65
c) Conclusion	66
V. Conclusion : quelles colles choisir pour la zircone ?	67
VI. Références bibliographiques.....	69
VII. Webographie	73
VIII. Tables des illustrations	74
IX. Index des tableaux	76

Table des abréviations

10-MDP : 10 méthacryloyloxydécyle dihydrogénophosphate

3Y-TZP : 3 % molaire d'yttrium de poly cristaux de zircone tétragonaux

ZTA : Alumine trempée à la zircone infiltrée de verre

Mg-PSZ : Zircone partiellement stabilisée renforcée aux cations de magnésium

Phényl-P : Hydrogénophosphate de 2-méthacryloxyéthylphényle

GPDM : Diméthacrylate phosphate de glycérol

RXU : RelyX Universal

PSAU : Panavia SA universal

CVIMAR : Ciment de verre ionomère modifié par adjonction de résine

CAO : Oxyde de calcium

MgO : Oxyde de magnésium

SiO₂ : Silicate de magnésium

CCM : Couronne céramo-métalliques

HAp : Particules d'hydroxyapatite

Ca²⁺ : Ions calcium

I. Introduction

« Après avoir entendu un certain nombre de récitals de piano, rien ne me détend plus que de m'asseoir dans le fauteuil du dentiste et de me faire plomber quelques dents »

Une si belle citation de George Bernard Shaw (1856-1950) qui nous rappelle que certains patients aiment venir nous voir, parfois pour nos beaux yeux, parfois pour nos compétences mais malheureusement pour la plus grande majorité d'entre eux par nécessité.

Cette nécessité amène donc le praticien à se poser la question suivante :

Comment soigner au mieux les patients ?

Ce dernier va devoir réfléchir en fonction de ses compétences et de ses connaissances sur le choix des restaurations et des biomatériaux dont il dispose dans son arsenal thérapeutique pour rétablir la santé du patient. Dans l'objectif de toujours soigner en fonction des données actuelles de la science, le praticien peut se tourner vers une céramique des plus intéressante : la zircone.

La dentisterie comme tout domaine médical a fortement évolué ces dernières années vers une ère de dentisterie minimalement invasive, de gradient thérapeutique, d'esthétique, d'adhésion et de collage.

Mais alors pourquoi un tel sujet de thèse ? Les biomatériaux sont passionnants, complexes et utilisés quotidiennement par les praticiens dans les cabinets.

La zircone fait partie de ces biomatériaux qui composent la palette thérapeutique du chirurgien-dentiste. C'est une céramique utilisée dans la réhabilitation prothétique des dents, amenant d'excellentes propriétés mécaniques, biologiques et fonctionnelles.

Toutefois sa structure polycristalline est un avantage mais aussi son principal inconvénient car elle est difficilement collable. De ce fait plusieurs solutions et procédés ont été élaborés sans jamais obtenir un consensus international.

Une des solutions proposées est l'utilisation du 10 méthacryloyloxydécyle dihydrogénophosphate (10-MDP) comme interface chimique de liaison entre les surfaces. Cette molécule se retrouve aujourd'hui dans les nouvelles colles auto-adhésives puis universelles.

Nous verrons à travers le parcours de cette thèse, l'histoire, les familles et les applications cliniques de la zircone. Ce travail de recherche étant assez long les propriétés mécaniques déjà très documentées de la zircone n'ont pas été décrites.

La deuxième partie portera sur le 10-MDP, une molécule indispensable pour le collage et la pérennité de la liaison zircone/dent ainsi que son utilisation et sa concentration dans les colles auto-adhésives.

La dernière partie décrira les différentes familles de colles en exposant les colles auto-adhésives à travers un cas clinique.

II. Zircone

A. Histoire

Le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth en 1789 découvre accidentellement l'oxyde de zirconium (ZrO_2) ou zircone, un oxyde métallique produit par une réaction de chauffage de la pierre précieuse, le zircon [1,2].

Le zirconium (symbole Zr) (figure 1) est un élément métallique, de numéro atomique 40, il est brillant et possède une résistance exceptionnelle à la corrosion. Il existe sous 2 formes : métal blanc et ductile ou amorphe sous forme de poudre bleue noire [1]. De plus la zircone est de nature polymorphe c'est-à-dire qu'elle possède une structure cristalline équilibrée et stable à différents niveaux de températures sans changement chimique [2].



Figure 1 : Tableau périodique des éléments

Quelques années plus tard, l'émergence de la zircone en tant que céramique de haute performance pour l'usage dentaire est décrite dans un article de Garvie en 1975. Il présente les différentes familles de cette dernière en fonction de la poudre utilisée, des additifs de frittage, des traitements thermiques et de nombreux autres facteurs ainsi que rationaliser les bonnes propriétés mécaniques de la zircone [3,4].

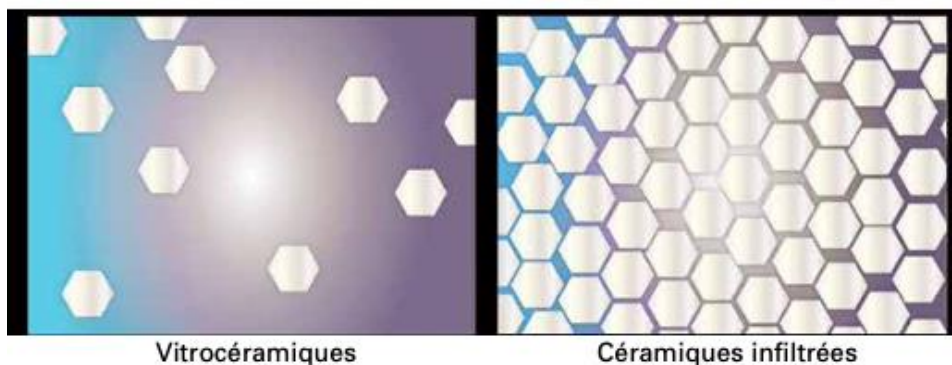


Céramiques polycrystallines

Figure 2: Zircone partie 1 [5]

L'évolution de la pratique dentaire dans l'amélioration de l'esthétisme et de la biocompatibilité a conduit au déclin des prothèses céramo-métalliques [6].

L'introduction de nouvelles technologies ainsi que les développements réalisés au cours des 10 à 15 dernières années dans la science des matériaux pour les applications dentaires, ont conduit à une utilisation très importante des céramiques et notamment de la zircone [2]. Ces dernières sont apparues sur le marché de la prothèse dentaire au début du 21^{ème} siècle, 20 ans après les premières vitro-céramiques (figure 3) (Empress®, Ivoclar Vivadent®) ; visant à limiter la fragilité intrinsèque de ce type de matériau [5,7].



Vitrocéramiques

Céramiques infiltrées

Figure 3 : Zircone partie 1 [5]

B. Structure

1. Formes cristallines

La zirconne est de nature polymorphe, elle possède donc une structure cristalline d'équilibre (stable). A pression ambiante, la zirconne peut prendre trois formes cristallographiques en fonction de la température.

a) Monoclinique

A température ambiante et lors d'un chauffage jusqu'à 1 170 °C la symétrie est Monoclinique (figure 4) [5,8,9].

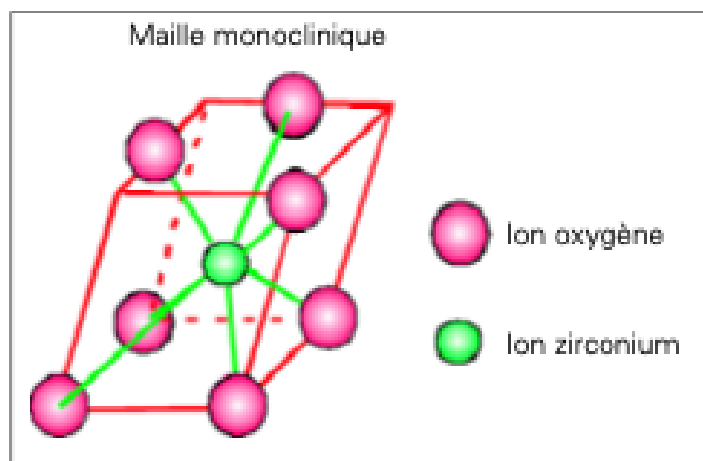


Figure 4 : Structure monoclinique de la zirconne[10]

b) Tétraгонаle

La structure devient tétraгонаle (figure 5) après chauffage entre 1 170 °C et 2 370 °C [5,8,9].

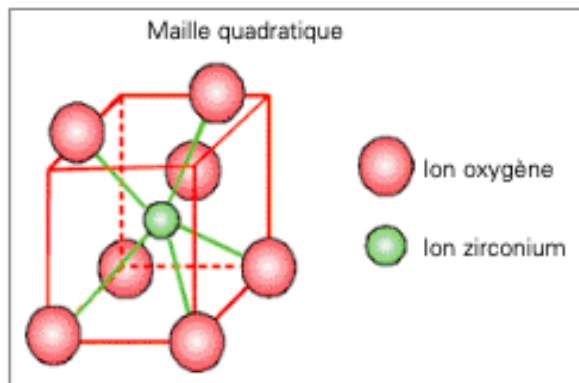


Figure 5 : Structure tétraгонаle de la zirconite [10]

c) Cubique

La zirconite devient cubique (figure 6) au-dessus de 2 370 °C et jusqu'au point de fusion [5,8,9].

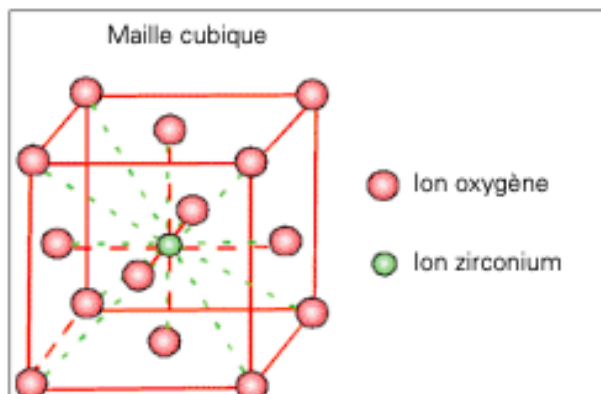


Figure 6 : Structure cubique de la zirconite [10]

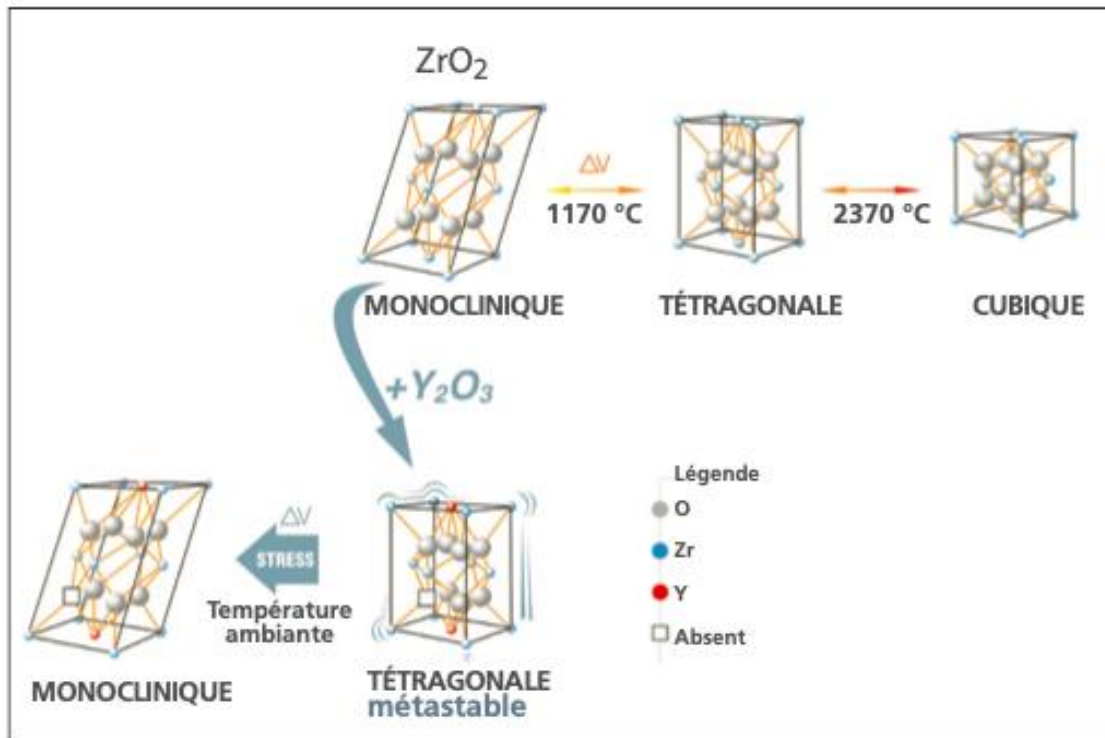


Figure 7 : Illustration schématique des 3 formes cristallographiques de la zircone en fonction de la température[11]

Le changement de structure cristalline de tétragonale à monoclinique pendant le refroidissement entraîne une augmentation de volume (3 à 4 %) pouvant induire des contraintes importantes (figure 7). Ces contraintes peuvent produire des fissures entraînant un écaillage, un effritement et une rupture [2].

2. Familles

Il existe 3 grandes familles de zircone :

a) *La 3 % molaire d'yttrium de poly cristaux de zircone tétragonaux (3Y-TZP)*

L'origine de cette zircone remonte à son utilisation dans la conception des têtes fémorales en chirurgie orthopédique. Elle a ensuite été utilisée dans le domaine dentaire : ses cristaux de zircone tétragonaux sont alors stabilisés à l'yttrium [1,8]. L'approche des ingénieurs pour la prévention de la fissuration, induite par la transformation de la zircone à différentes températures, est de la stabiliser totalement ou partiellement en position tétragonale grâce à des oxydes comme l'yttrium [12].

L'yttrium (figure 8) est un élément chimique, de symbole Y et de numéro atomique 39. Il fait partie des éléments de transition d'apparence métallique.

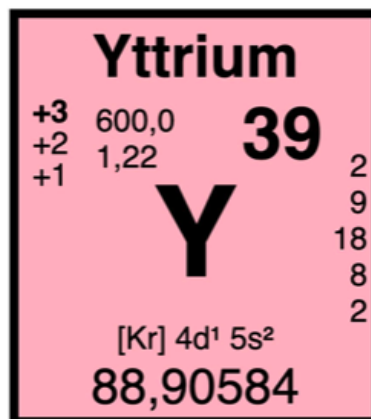


Figure 8 : Symbole de l'yttrium

Les propriétés mécaniques du 3Y-TZP dépendent fortement de la taille de ses grains. Au-dessus d'une taille de grain critique, le 3Y-TZP est moins stable et plus sensible à la transformation tétragonale en monoclinique spontanée, tandis que des tailles de grains plus petites (inférieures à 1 μm) sont associées à une transformation plus faible. La granulométrie a donc un fort impact sur la stabilité et les propriétés mécaniques du produit [1,8].

La plupart des fabricants de 3Y-TZP pour applications dentaires ne recommandent pas le meulage ou le sablage pour éviter à la fois la transformation tétragonale en monoclinique ainsi que la formation de défauts de surface qui pourraient être préjudiciables à la performance à long terme [1].

La microstructure des céramiques 3 Y-TZP avec des grains entre (0,2 et 0,5 μm de diamètre) (figure 9) acquiert des propriétés mécaniques supérieures aux 2 autres types de céramiques (la ZTA et la Mg-PSZ) avec une résistance à la flexion de 800 à 1 000 MPa et une ténacité à la rupture comprise entre 6 et 8 MPa.

La céramique contient principalement une phase tétragonale ce qui permet d'avoir un durcissement de transformation accru ce qui lui donne une grande ténacité [8,13].

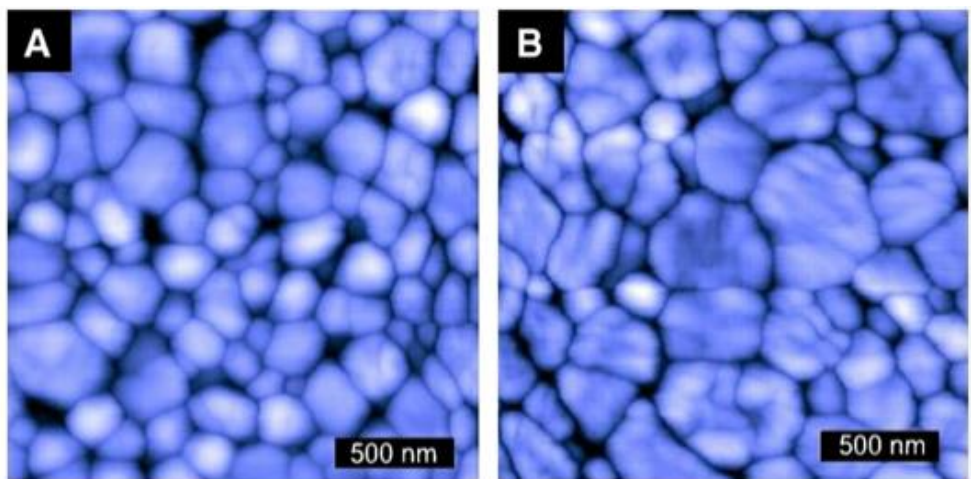


Figure 9 : Micrographies du 3 Y-TZP fritté à 1 300°C (A) et 1 450°C (B) [8]

b) L'alumine trempée à la zircone infiltrée de verre (ZTA)

Pour utiliser avantageusement la capacité de transformation induite par la contrainte de la zircone il est possible de la combiner à une matrice d'alumine, conduisant à une alumine durcie à la zircone [1,8].

La principale différence de la ZTA avec les 2 autres familles est que sa stabilité tétragonale à température ambiante n'implique pas principalement l'utilisation de dopants comme l'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de magnésium (MgO) (figure 10) car cette stabilité est plutôt contrôlée par la taille des particules, leur morphologie et leur emplacement [9].

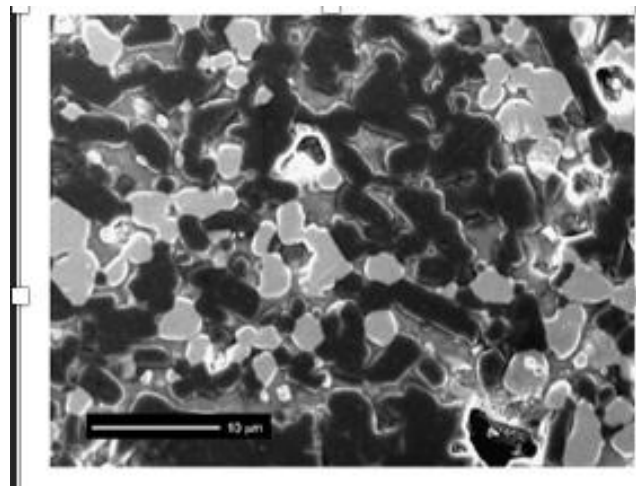


Figure 10 : Micrographie électronique à balayage de In-Ceram[8]

Les grains de zircone apparaissent plus brillants que les grains d'alumine ce qui entraîne une porosité plus élevée. Les propriétés mécaniques se trouvent ainsi dégradées et inférieures à celles de la 3 Y-TZP [1,8].

c) *La zircone partiellement stabilisée renforcée aux cations de magnésium (Mg-PSZ)*

De nombreuses recherches et d'études ont été réalisées sur la zircone partiellement stabilisée par la magnésie (Mg-PSZ) (figure 11), grâce à de nombreux dopants comme le CaO ou le MgO pour de futures applications biomédicales.

Malheureusement ce matériau n'a pas été un succès en raison principalement de la présence de porosités, associées à une granulométrie importante (30 à 60 μm) pouvant induire une usure précoce des éléments antagonistes [1,8,9].

En effet certaines recherches ont montré que la résistance à l'usure de cette zircone est légèrement inférieure à celle de la zircone « traditionnelle ». La conclusion apportée est la présence d'une plus grande proportion de phase cubique [13].

De plus, la grande difficulté d'obtenir des précurseurs de Mg-PSZ exempts de silicate de magnésium (SiO_2) entraîne une diminution de la teneur en magnésium et favorise donc la transformation tétragonale en monoclinique.

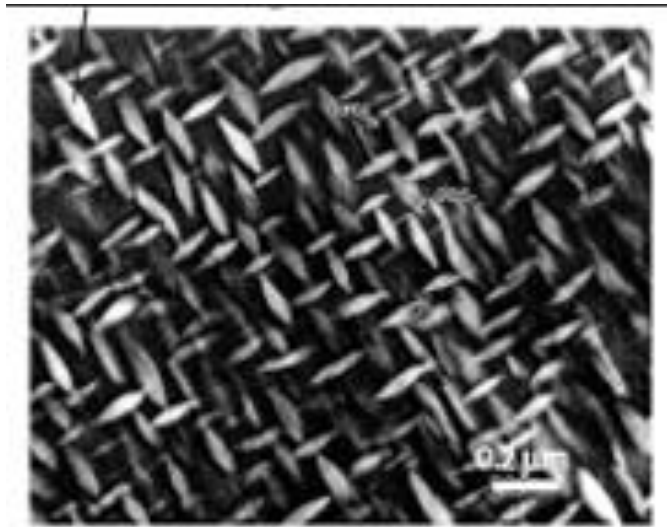


Figure 11 : Micrographies de Mg-PSZ [9]

d) Conclusion

Tableau 1 : Les différentes générations de zircone en termes de composition, propriétés et indications [11,13]

Zircone	Composition	Propriétés	Indications fabricants
Première génération	3-YTZP (<15 % cubique)	Haute opacité/indice de réfraction Haute résistance et ténacité (> 1000 MPa de résistance en flexion)	Infrastructures pour des restaurations émaillées
Deuxième génération	3-YTZP (<15 % cubique)	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Translucidité ☞ LTD • ☞ Alumine • Frittage à plus haute température (☞ taille des grains) 	Restaurations postérieures monolithiques
Troisième génération	4-YPSZ (>25 % cubique) 5-YPSZ (>50 % cubique)	<ul style="list-style-type: none"> ☞☞ Translucidité ☞ LTD ☞ Résistance et ténacité (< 1000 MPa de résistance en flexion pour 4-YPSZ < 700 MPa pour 5 YPSZ) 	Restaurations antérieures monolithiques, bridges de maximum 3 éléments pour les 5-YPSZ

La zircone 4-YPSZ et 5-YPSZ (tableau 1) contiennent une proportion plus élevée de phases cubiques que les deux premières générations. La phase cubique améliore la translucidité grâce à son isotropie optique (invariance des propriétés physiques). Cependant cette phase ne possède pas de potentiel de transformation cristalline. Par conséquent cette génération de zircone possède une moins bonne résistance. Un équilibre et une bonne connaissance du type de zircone doit être recherché. En effet bien que la troisième génération soit moins résistante, elle apporte d'excellentes propriétés optiques, notamment recommandées pour la réalisation de facettes [11,13].

C. Applications cliniques

La recherche de nouveaux matériaux pour des restaurations esthétiques ont conduit à de nombreux systèmes tout céramique et sans métal notamment dans le secteur esthétique [4].

1. Prothèse fixée

La zircone possède des champs d'application larges avec les restaurations partielles ou totales, les tenons, les facettes, etc.

a) Indications et avantages

Tableau 2 : Récapitulatif des indications et avantages de la zircone en prothèse fixée [4,6,13]

Couronne	Facette	Inlay/onlay
-Ajustement accru grâce aux empreintes numériques -Ajustage marginal supérieur au disilicate de lithium -Résistance à l'usure et à la fracture accrue -Taux de survie supérieur au céramo-métallique -Excellente biocompatibilité	-Épaisseur plus fine que le disilicate de lithium -Excellente intégration esthétique -Prometteuses -Utilisation en occlusale pour les cas d'usures pathologiques (manque de recul clinique)	-Résistance à la fracture supérieure au disilicate de lithium -Excellente résistance à l'usure -Esthétique

2. Implantologie

a) *Avantages de l'implant en zirconie*

- Excellente biocompatibilité
- Bonne stabilité physique et électrochimique
- Résistance à la fatigue accrue
- Bonne ostéointégration [13].

D. Inconvénient majeur du collage

De par la structure polycristalline de la zirconie, le traitement traditionnel du mordantage à l'acide fluorhydrique notamment utilisé pour les vitro céramiques est difficile voire impossible compromettant ainsi les protocoles de collages [6,7]. La littérature propose alors d'augmenter la rétention mécanique de la zirconie par une étape d'abrasion de surface réalisée par un sablage. L'objectif de ce dernier est de modifier la surface de la zirconie en produisant des irrégularités de surface grâce à des particules d'alumine recouvertes de silice, on parle alors de traitement tribochimique[14,15].

Pour résoudre le problème du collage de la zirconie, améliorer l'adhésion, simplifier le nombre d'étapes et faciliter la vie des cliniciens, les industriels ont créé des adhésifs (promoteurs chimiques) universels contenant une nouvelle molécule : le 10-MDP à différentes concentrations [15].

En effet l'application d'un adhésif universel augmente l'adhésion de la zirconie après sablage [16,17].

III. Le 10-MDP

A. Histoire

Après que Kuraray® ait introduit le premier monomère adhésif dentaire en inventant le monomère phosphate : hydrogénophosphate 2-méthacryloxyéthylphényle (Phenyl-P) en 1976, sa structure moléculaire a été améliorée en 1981 en créant une molécule avec une plus grande capacité d'adhésion à la structure dentaire et une affinité pour le métal¹. Ce travail a permis de développer le monomère 10-MDP.

Une nouvelle classe d'adhésifs a été lancée avec comme promesse d'acquiescer une meilleure adhésion chimique et micromécanique au substrat dentaire : les adhésifs universels.

Actuellement le 10-MDP est le monomère fonctionnel le plus utilisé en raison de sa liaison avec hydroxyapatite, stable et durable [18].

¹ Webographie : <https://www.kuraraynoritake.eu/fr/newsroom/technologie-mdp-originale-de-kuraray-depuis-1981>

B. Structure



Figure 12 : Composition du 10-MDP[19]

Le 10-MDP possède 3 groupes distants (figure 12) :

- un groupe terminal méthacrylate à double liaison qui facilite la polymérisation avec des liaisons carbone insaturées dans la matrice résine (orange),
- un groupe alkylène hydrophobe sépare les 2 extrémités de la chaîne composée de 10 carbones pour maintenir un équilibre entre les propriétés hydrophobes et hydrophiles de la structure (blanc),
- un groupe acide phosphorique hydrophile qui sert d'agent favorisant l'adhésion pour l'hydroxyapatite ou les oxydes métalliques telles que l'alumine et la zirconie (bleu) [20].

Ce monomère acide est le facteur clé. Grâce à sa structure, il apporte trois mécanismes de liaison :

- le mouillage de surface,
- le mordantage,
- la liaison à l'hydroxyapatite [18,21].

C. Mécanisme d'action

1. Interaction 10 MDP-Tissus dentaires

La structure chimique du 10-MDP favorise l'adhésion et la protection des fibres de collagènes par la formation des sels de calcium. L'incorporation de monomères fonctionnels dans les systèmes adhésifs favorisent l'interaction chimique avec les substrats dentaires.

Le 10-MDP est capable d'établir une interaction chimique et stable avec l'hydroxyapatite. Cette dernière entraîne une dissolution superficielle des cristaux induite par l'absorption du MDP et la dépose ultérieure de sels de MDP-Ca²⁺.

Les sels MDP-Ca²⁺ stables et insolubles dans l'eau protègent les fibres de collagène d'une éventuelle dégradation. Il est capable de produire une zone de résistance aux acides et aux bases sur l'interface adhésive[18,20,22].

Le groupe fonctionnel interagit de façon ionique avec le calcium de l'hydroxyapatite, en fonction de la stabilité du complexe calcium-monomère. La liaison ionique reste soit décomposée et déminéralisée à la surface du substrat dentaire, soit elle est reste stable [18,22].

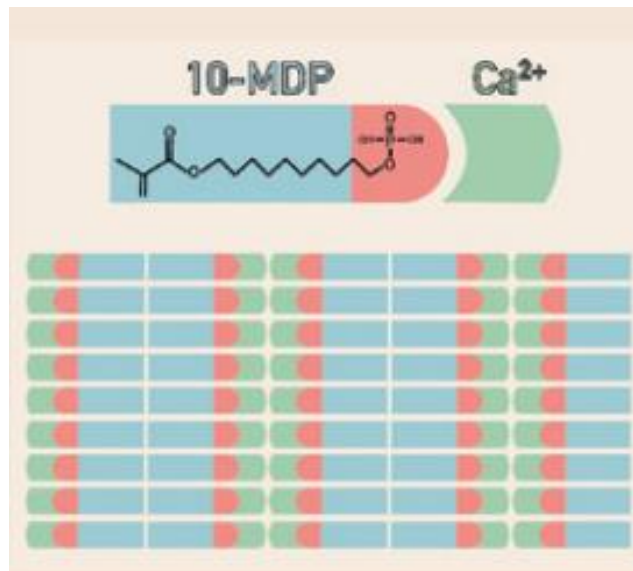


Figure 13 : Schéma du nano-assemblage du 10-MDP[23]

Les molécules de MDP sont reliées entre elles par le calcium présent à la surface (figure 13) en raison de la déminéralisation partielle de la dentine par l'acidité de l'adhésif [23].

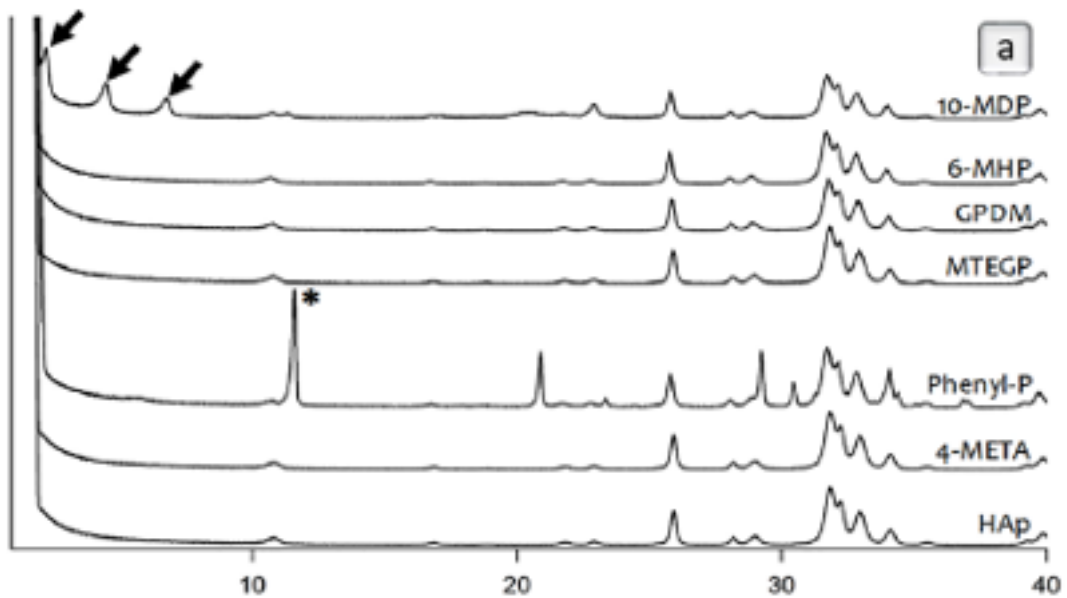


Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des particules d'hydroxyapatite (HAp) enduit de monomère [21]

L'émail traité au 10-MDP a révélé des pics supplémentaires attribués aux sels de 10-MDP-Ca²⁺ (figure 14) [21].

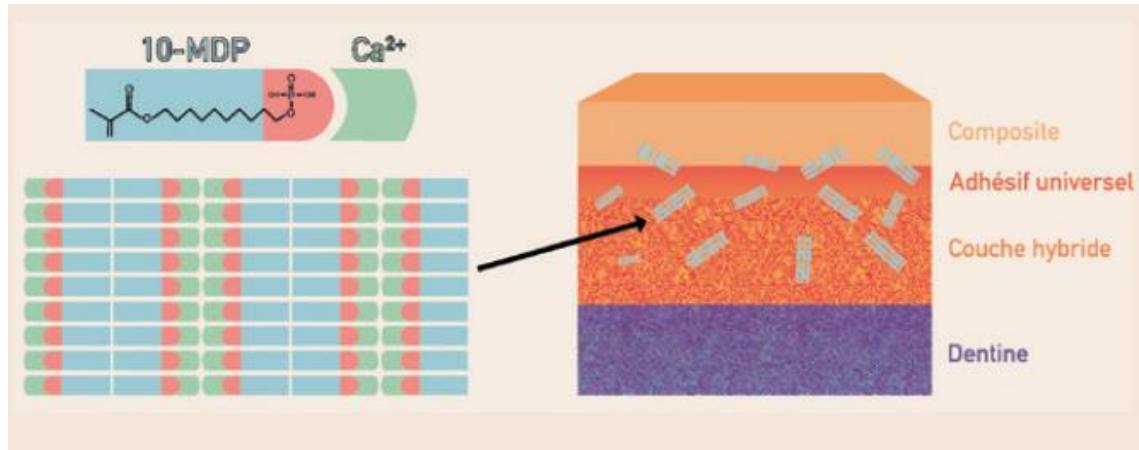


Figure 15 : Schéma de l'organisation de l'interface collée[23]

Cette nano-couche possède un module d'élasticité plus élevé que celui de la résine adhésive environnante ce qui permet une résistance mécanique et une longévité clinique des liaisons accrues [23].

2. Interaction 10 MDP-Zircone

Les succès thérapeutiques des restaurations à base de zircone Y-TZP ont conduit à l'utilisation d'un système de collage pour assurer une meilleure liaison dento-prothétique.

En raison du conditionnement de la zircone, l'acide fluorhydrique est inefficace. Les recherches ont porté sur l'utilisation d'amorce avec des monomères phosphates qui possèdent une affinité avec les oxydes métalliques.

Le 10-MDP devient alors le choix numéro un afin d'obtenir une liaison avec la zircone [24].

L'étude de Nagaoka et coll. a voulu évaluer l'interaction chimique et démontrer les mécanismes sous-jacents entre le 10-MDP et l'oxyde de zirconium grâce à la résonance magnétique nucléaire (RMN). La conclusion des auteurs stipule la présence de liaisons ioniques mais aussi de liaisons hydrogènes [25].

L'interaction entre les 2 éléments se fait de 3 manières différentes (figurine 16) :

- le monomère est absorbé sur la surface de la zircone via une liaison hydrogène entre les groupes P=O et Zr-OH,
- via une liaison ionique,
- en plus de la liaison ionique, les monomères de 10 MDP absorbés ont des interactions de liaison hydrogènes avec la zircone via le groupe P=O.

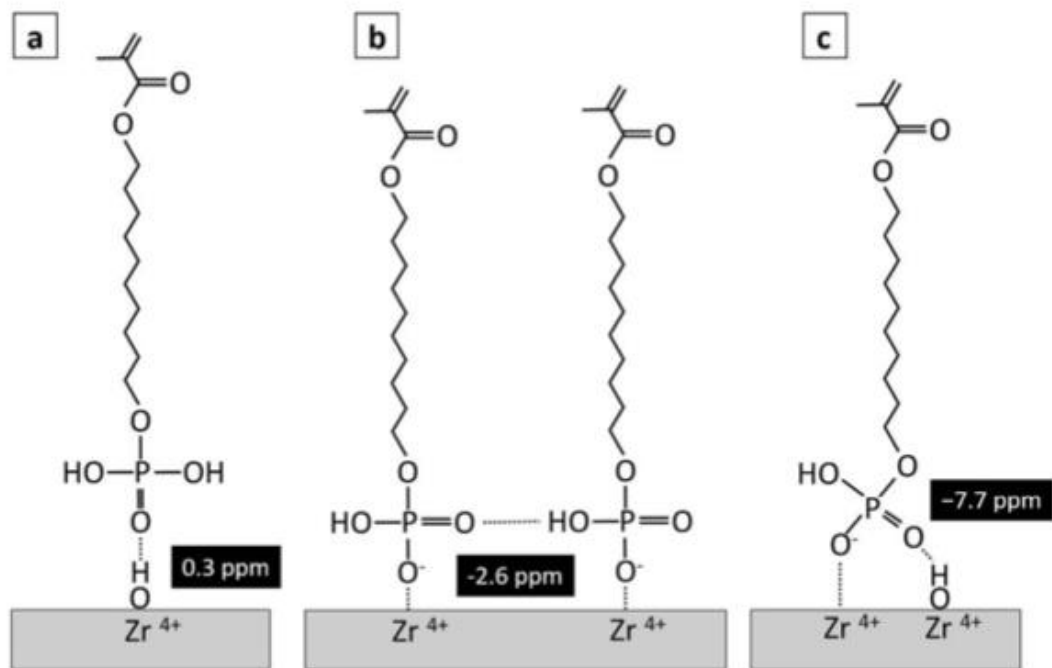


Figure 16 : Schéma expliquant l'interaction entre le 10-MDP et la zircone[25]

Les résultats de l'étude concluent qu'un groupe P-OH de la molécule 10-MDP interagit avec la zircone, tandis que l'autre groupe OH interagit avec P=O d'une autre molécule 10-MDP voisine [25].

D. Le 10-MDP versus les autres monomères

Depuis plusieurs années quelques monomères fonctionnels comme le 10-MDP, l'acide trimellitate de 4-méthacryloxyéthyle (4-MET), l'ester éthylique de l'acide méthacrylique 2-phénoxyphosphonyloxy (phényl-P), le GPDM, le 2-phosphonooxyéthyle 2-méthylprop-2-énoate (HEMA-P) et le 6-MHP ont été élaborés (figure 17), utilisés et commercialisés dans plusieurs systèmes adhésifs [28].

Nous détaillerons par la suite la raison de l'utilisation massive du 10-MDP dans la plupart des adhésifs et colles du commerce.

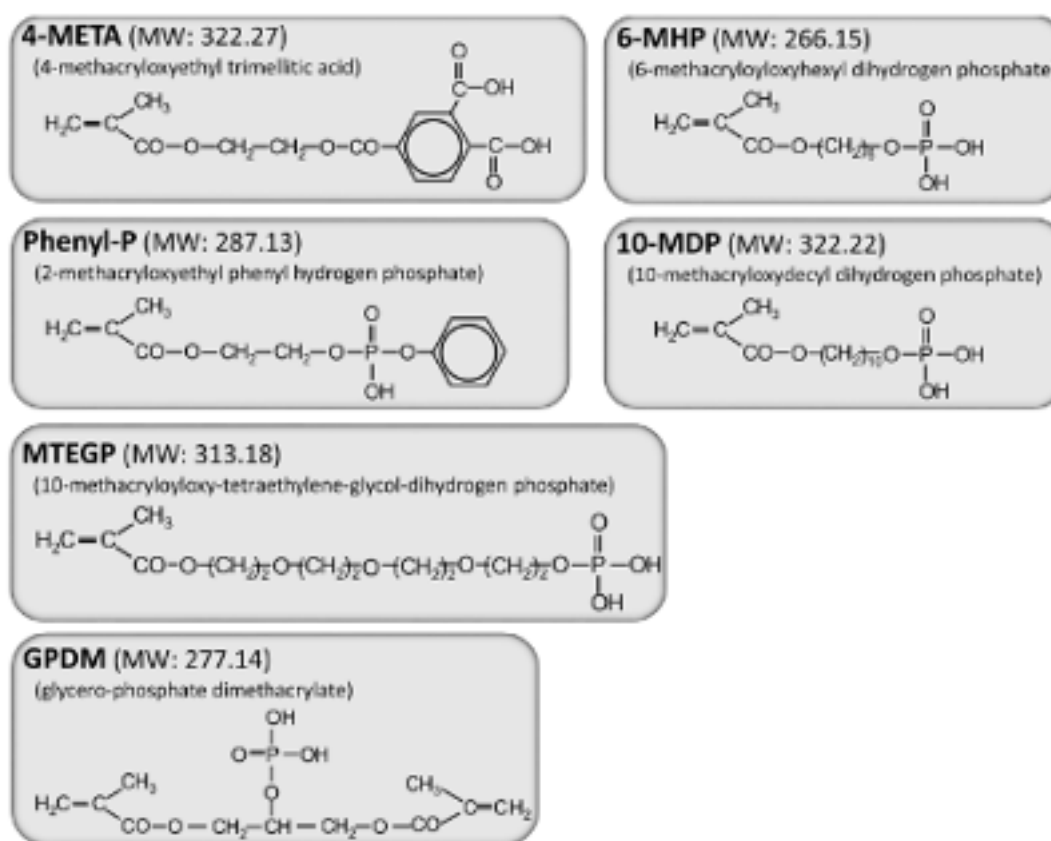


Figure 17 : Formule moléculaire de 6 monomères[21]

1. Le Phényl-P

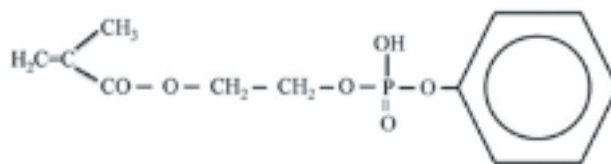


Figure 18 : Formule moléculaire du phényl-P [27]

Le phényl-P (hydrogénophosphate de 2-méthacryloxyéthylphényle) (figure 18) a été l'un des premiers monomères utilisés. Il possède un comportement très acide (pH 1,4). Malgré son efficacité de mordantage supérieure à celle d'autres monomères, le phényl-P est capable de libérer d'énormes quantités d'ions Ca²⁺ de l'hydroxyapatite, entraînant une déminéralisation profonde des substrats dentaires [18].

Des études ont comparé les adhésifs Clearfil™ Liner Bond 2 et Clearfil™ SE Bond de chez Kuraray Noritake®. Le premier contient du phényl-P alors que le second contient du 10-MDP.

Le Clearfil™ Liner Bond 2 présente une forte efficacité de mordantage qui aboutit à une couche hybride plus épaisse avec du collagène exposé tandis que le Clearfil™ SE Bond® présente une couche hybride riche en hydroxyapatite déminéralisée [28]. La principale différence des 2 monomères réside dans leur stabilité au long terme. Bien que le phényl-P (figure 15) possède une force d'adhésion initiale élevée cette dernière diminue progressivement lors du vieillissement artificiel entraînant ainsi des échecs. La force d'adhésion de l'adhésif 10-MDP ne diminue pas de manière significative même après 100 000 thermocycles [21].

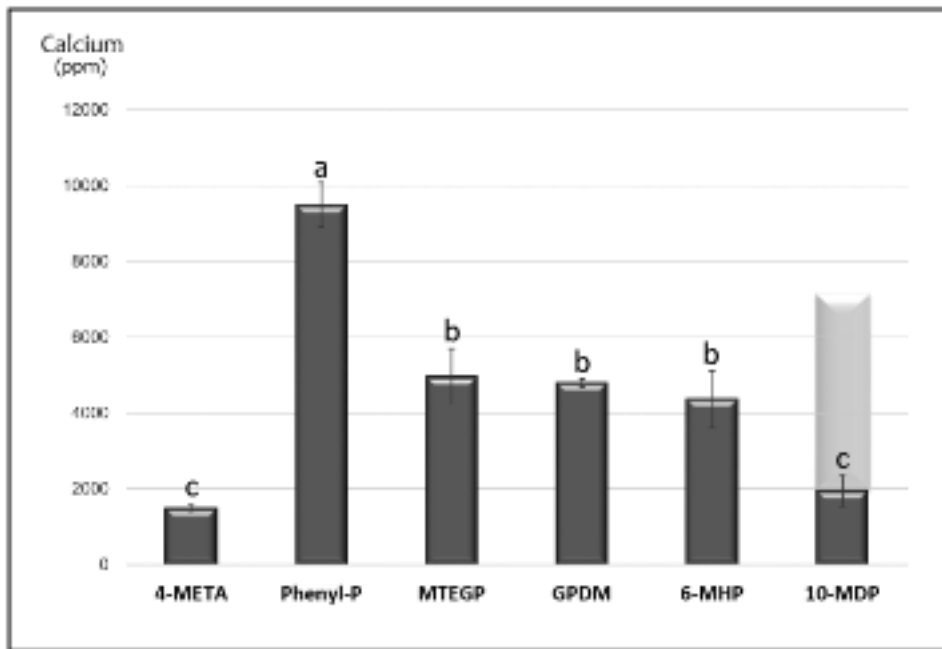


Figure 19 : Diagramme en bâton représentant la concentration de calcium libéré par chaque monomère à partir des particules d'hydroxyapatite [21]

2. Le GPDM

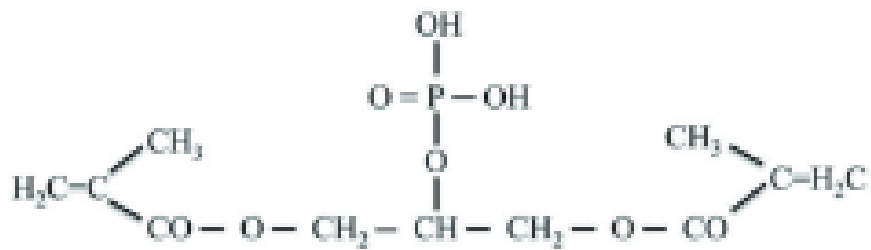


Figure 20 : formule moléculaire du GPDM [27]

Le GPDM (diméthacrylate phosphate de glycérol) possède deux groupes polymérisables (figure 20) capables de se réticuler avec d'autres monomères de résine, améliorant ainsi les propriétés mécaniques et la polymérisation de la couche adhésive [26]. On peut suggérer que le GPDM a la capacité de former des sels de monomères de Ca^{2+} stables lorsqu'il est appliqué sur la dentine et l'émail.

Cependant, l'efficacité de mordantage du premier s'est révélée supérieure à celle du second, ce qui nuirait à la formation de sels de Ca^{2+} insolubles dans l'eau.

L'inconvénient en faveur du 10-MDP est le comportement hydrophile inhérent du GPDM qui induirait probablement des événements de décalcification [18].

3. Les autres monomères (Penta, 6-MHP, pyrophosphate)

Les autres monomères à base de phosphate analysés dans les études ont produit des valeurs de force de liaison inférieures (dans le cas du PENTA, du 6-MHP, du pyrophosphate et des esters de phosphate non spécifiés) ou un potentiel de liaison presque significativement inférieur (dans le cas du PEM-F) que 10-MDP.

PENTA et 6-MHP sont tous deux des monomères légèrement acides (comme le 10-MDP).

Alors que le 6-MHP a une structure linéaire, le PENTA possède une molécule spatiale 3D, ayant une chaîne principale plus courte avec cinq groupes vinyle qui augmentent de manière inhérente les caractéristiques d'encombrement stérique et de viscosité.

En théorie, ces monomères devaient interagir chimiquement avec l'hydroxyapatite, puisque la présence d'hydroxyles au sein de leurs groupes phosphate pourrait former des liaisons avec l'hydroxyapatite. Dans cet aspect, l'efficacité de liaison plus faible de ces derniers monomères peut être liée à la chimie des autres ingrédients adhésifs plutôt qu'à la phase monomère acide. Il convient de noter que l'acétone est un solvant, généralement présent dans la composition des adhésifs à base de PENTA et 6MHP, qui peut empêcher la liaison chimique des monomères acides [18].

4. Conclusion : pourquoi le 10-MDP ?

a) Étude

Une étude de 2016 de la faculté dentaire de Tokyo au Japon a voulu répondre à cette interrogation en évaluant la force d'adhésion d'une colle aux polycristaux de zircon Y-TZP traitée par les 3 monomères fonctionnels détaillés plus haut : le 10-MDP, le phényl-P et le GPDM [27].

b) Méthode

70 disques d'Y-TZP ont été divisés en 7 groupes expérimentaux de 10 disques préparés de la même manière : sabler à l'oxyde d'aluminium et nettoyé à l'eau déminéralisée pendant 5 min puis 2 min à l'éthanol. La surface du disque est ensuite nettoyée à l'acide phosphorique à 40%.

Les groupes sont divisés comme suit (figure 21) :

- 1 groupe témoin (Con groupe),
- 3 groupes traités par le 10-MDP à 5% (MDP), le GPDM à 5% (GP) et le phényl-P à 5% (PP),
- 3 groupes traités après l'application des monomères par ultrasons dans de l'éthanol pendant 2 min (MD-e, Gp-e et PP-e).

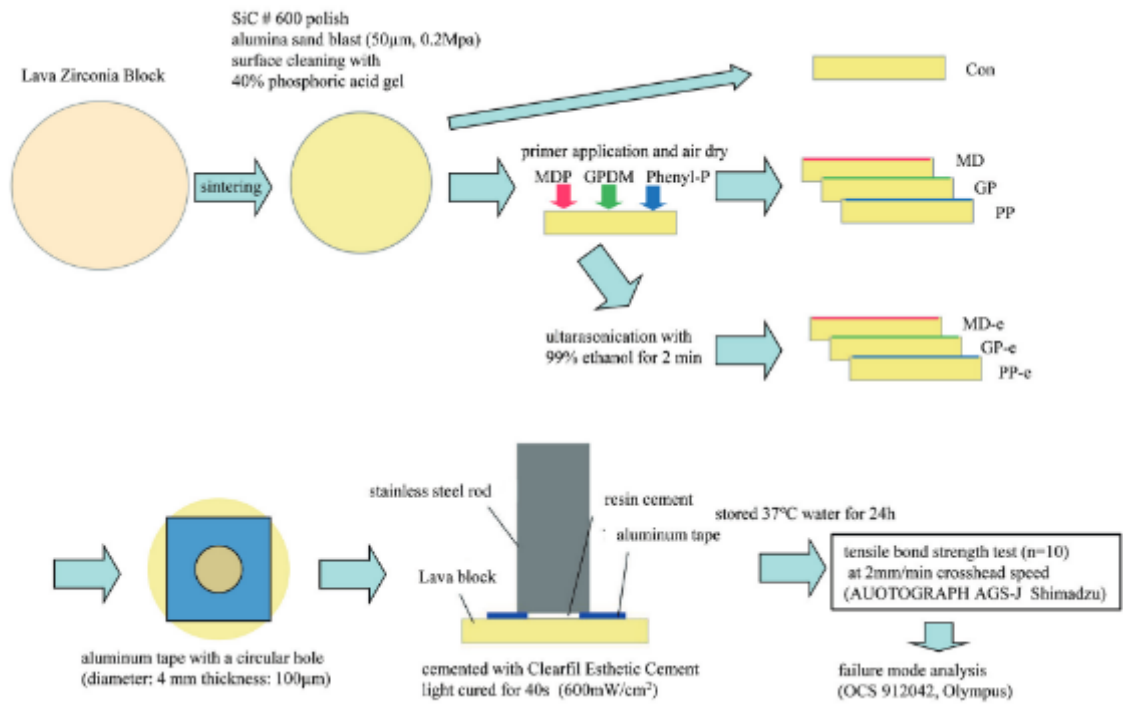


Figure 21 : Schéma illustratif de la méthode et du test de traction de l'étude [27]

c) Résultats

Les résultats des tests sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

	MD	GP	PP	Con
Ethanol cleaning (-)	12.5±3.9 ^a	9.1±3.8 ^{ac}	4.9±1.6 ^{bc}	4.5±1.2 ^{bc}
Ethanol cleaning (+)	13.8±3.8 ^a	11.7±4.8 ^{ac}	7.2±2.7 ^{bc}	—

Figure 22 : Tableau des moyennes et écarts types de la résistance à la traction en MPa pour tous les groupes de l'étude[27]

Le groupe du 10-MDP (MD) (figure 22) représente la force d'adhérence la plus élevée parmi tous les échantillons traités avec ou non un nettoyage à l'éthanol.

d) *Limites*

Il est important de noter que cette étude a été réalisée in vitro, signifiant l'absence de l'environnement buccal (salive, température, etc) dans les tests réalisés.

5. Conclusion

L'étude conclut que le 10-MDP présente les meilleures performances de liaison à la zircone Y-TZP parmi tous le GPDM et le phényl-P [27].

E. Quelles concentrations de 10-MDP ?

L'étude de Shibuya au Japon a évalué la concentration idéale de 10-MDP à incorporer dans les colles auto-adhésives pour optimiser la liaison avec la dentine en comparant 3 concentrations différentes de 10-MDP (figure 23) :

- RC1 (colle 1/ciment résine) : 10-MDP à 3,3 %,
- RC 2 (colle 2/ciment résine) : 10-MDP à 6,6 %,
- RC 3 (colle 3/ciment résine) : 10-MDP à 9,9 %.

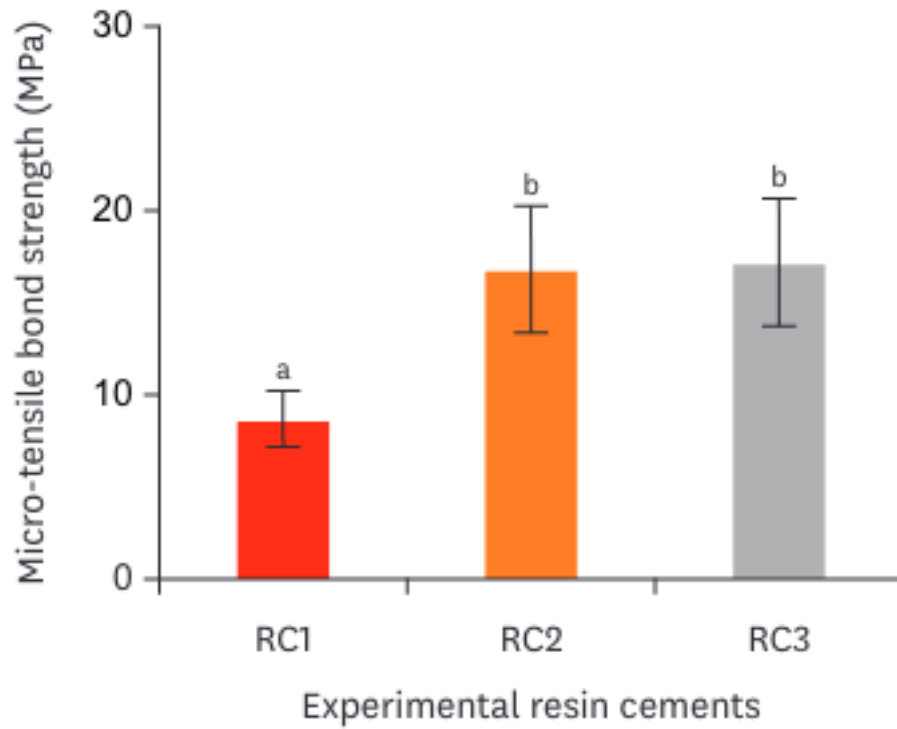


Figure 23 : Diagramme en bâton sur la force d'adhérence en micro-traction des colles en fonction de leurs concentrations en 10-MDP [29]

Lorsque la concentration de 10-MDP dans la colle auto-adhésive était de 6,6 % en poids ou plus, la force de liaison de la dentine s'est améliorée par rapport à une concentration de 3,3 % ou de 9,9 % en poids.

Cependant, il n'y avait pas de différence significative entre les forces d'adhérence du RC2 et du RC3 ainsi une concentration supérieure à 6,6 % n'améliore pas la force de la liaison [30].

En revanche, l'absorption d'eau des ciments résineux (colle) augmente avec des concentrations plus élevées de 10-MDP rendant le 9,9% moins intéressant. Il semblerait que le groupe phosphate du 10-MDP augmente la polarité moléculaire des ciments et attire donc l'eau.

La polarité des résines s'est avérée être le principal déterminant de l'équilibre entre absorption d'eau et résistance. En conclusion, les résines moins polaires absorbent moins et très peu d'eau par rapport aux espèces plus polaires (figure 24) [29].

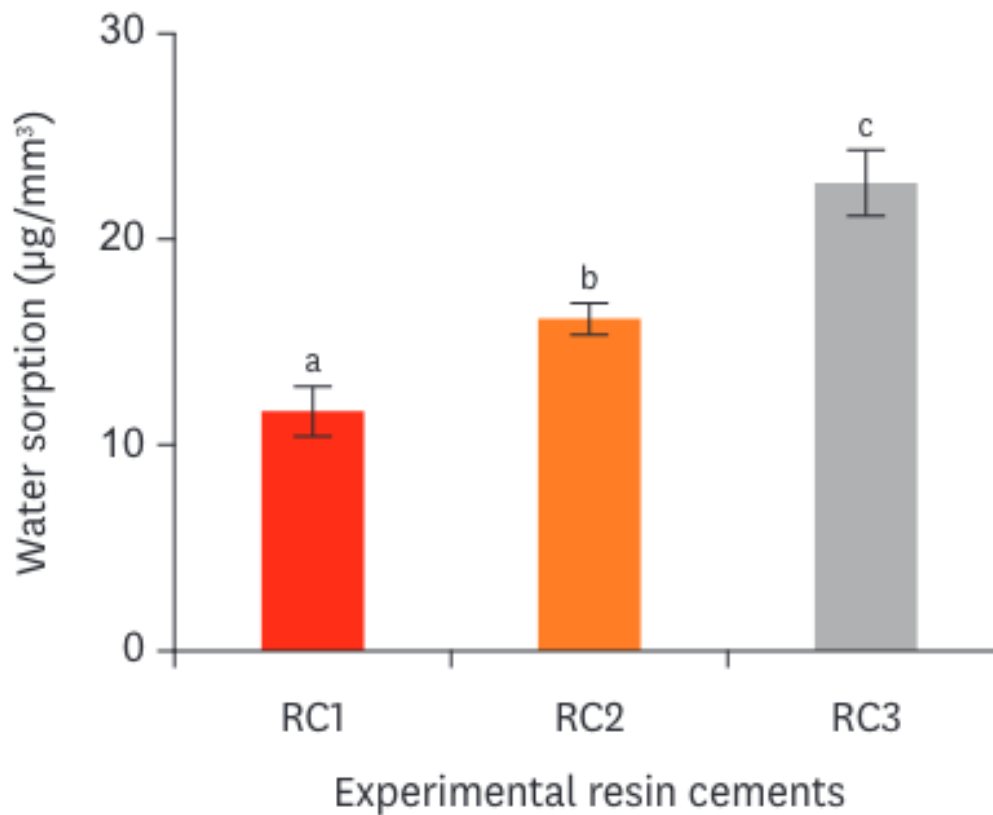


Figure 24 : Diagramme en bâton de l'absorption d'eau des ciments résineux en fonction de leurs concentrations en 10-MDP [29]

L'absorption est un paramètre important car une détérioration des propriétés physiques des ciments-résines auto-adhésives après 18 mois d'immersion dans l'eau a été rapportée. Une immersion à long terme dans l'eau peut affecter la résistance à la flexion des ciments ainsi que l'absorption dans l'eau et la solubilité des ciments à base de résine auto-adhésive augmente avec le temps.

L'eau est un composant indispensable des adhésifs auto-mordants, car elle favorise l'ionisation efficace des monomères adhésifs acides et la déminéralisation ultérieure des tissus durs dentaires.

En revanche, l'eau entraîne une hydrolyse qui rompt les liaisons covalentes entre les polymères en ajoutant de l'eau aux liaisons ester. Cette dernière est considérée comme l'une des principales raisons de la dégradation de la résine au sein de la couche hybride, ce qui conduit à la création de couches hybrides qui se comportent comme des membranes semi-perméables, permettant à l'eau de circuler à travers l'interface collée même après l'application de l'adhésif [30].

Par conséquent, il est nécessaire de déterminer la teneur optimale en 10-MDP qui établit un équilibre approprié entre l'amélioration de la force de liaison pour la rétention à long terme des restaurations et l'évitement d'une absorption excessive d'eau. Dans cette étude, la concentration à 6,6 % de 10-MDP présente le meilleur équilibre entre force de liaison et absorption d'eau dans les matériaux. Néanmoins, des recherches supplémentaires in vivo et sur le long terme sont également nécessaires [29].

F. Une solution pour le collage de la zircone ?

La zircone Y-TZP est la céramique la plus utilisée. Elle présente la plus large gamme d'applications dans le domaine dentaire, notamment en prothèse fixé grâce à ses propriétés mécaniques (résistance, ténacité, résistance à la fatigue, biocompatibilité) supérieures aux vitrocéramiques.

Comme décrit précédemment, l'inconvénient de la zircone est sa capacité limitée à adhérer aux colles et aux structures dentaires à cause de sa structure polycristalline, ainsi qu'une inefficacité de l'agent de couplage comme le silane en raison d'une absence de silice dans la Y-TZP [27,30].

L'étude du département de prothèse et de recherche de l'Université dentaire de Bengaluru Karnataka en Inde a comparé la force d'adhésion des colles à base résine avec et sans le 10 MDP à la zircone, ainsi que l'effet du thermocyclage sur l'adhésion.

Le thermocyclage correspond à l'exposition des échantillons à des cycles différents de température et de temps. Dans le cas de l'étude, chaque échantillon a été exposé pendant une période de 15 secondes à 5°C et 55 °C avec un intervalle de 15 secondes entre chaque cycle.

Il est à noter que cette étude possède des limites évidentes liées à la réalisation de ses conditions de mise en œuvre. En effet, l'étude a été faite en dehors des conditions buccales comme la présence de salive, les changements de températures qui influencent la dégradation de la liaison ainsi que l'absence d'épaisseur de dentine, le type de préparation et la pression pulpaire.

La fusion pourrait générer une liaison plus forte avec la zircone grâce à une liaison chimique et un verrouillage micromécanique.

En conclusion, cette étude montre que la force d'adhérence des colles à base résine sur la zircone contenant du 10-MDP est supérieure à celles sans 10-MDP [31].

G. Conclusion

Parmi plusieurs monomères fonctionnels d'acide phosphorique, le 10-MDP s'est avéré le plus susceptible de déposer des sels de calcium en raison de la stabilité la plus élevée et donc du taux de dissolution le plus faible de ses sels monomères de calcium dans l'eau rendant le 10-MDP unique par rapport aux autres monomères fonctionnels étudiés [21].

Par conséquent, le 10-MDP a un mordantage unique combinant des monomères pour fournir une micro-rétention de surface avec une interaction chimique primaire stable. L'effet de mordantage du 10-MDP, en plus de son potentiel de liaison chimique intense, peut expliquer son efficacité de liaison élevée et durable. Comme l'absorption d'eau par la dentine est l'une des principales voies de dégradation de la liaison, la production de sels de calcium monomères résistants à l'hydrolyse, tels que les sels de 10-MDP-Ca²⁺, contribuent à la stabilité de l'interface adhésive.

En conclusion, le 10-MDP produit une meilleure interface stable à l'eau, favorable à l'adhésion, et peut justifier la stabilité adhésive plus élevée des systèmes adhésifs contenant du 10-MDP, avec les sels stables de MDP-Ca²⁺ [21].

Un point important à prendre en compte est l'impact des systèmes adhésifs contenant du 10-MDP dans les conditions cliniques. Ce puissant monomère pourrait de par sa nature pénétrer dans les tubules dentinaires et ainsi pouvoir atteindre la pulpe, entraînant d'éventuelles inflammations et toxicités.

A noter que la plupart des études ne prennent pas en compte les paramètres cliniques (salive, pulpe, etc) dans leurs tests notamment à cause de la complexité de leur mise en place.

Certaines études ont rapporté que des concentrations peu toxiques de 10-MDP favorisaient une réponse inflammatoire et supprimaient la différenciation odontoblastique des cellules de la pulpe dentaire [22].

De nombreux adhésifs « universels » actuellement sont disponibles sur le commerce contiennent du 10-MDP. Les fabricants dentaires utilisent aujourd'hui le 10-MDP comme monomère fonctionnel en raison de son potentiel de liaison élevé et stable, basé sur sa grande adhésion à l'hydroxyapatite.

IV. Les colles

A. Introduction

L'économie tissulaire est désormais au cœur de la dentisterie moderne, basée sur une approche minimalement invasive. Ce gradient thérapeutique a donc modifié les structures et les formes de préparations des pièces prothétiques qui sont devenues moins rétentes, donc plus difficiles à sceller. Cette perte de rétention mécanique va alors être compensée par l'utilisation de colles.

Dans la grande famille des colles on distingue quatre grandes catégories :

- les colles avec potentiel adhésif,
- les colles sans potentiel adhésif,
- les colles auto-adhésives,
- les colles universelles.

Dans cette thèse, les trois premières familles seront détaillées succinctement pour se concentrer sur la nouvelle génération de colles dites « universelles ».

B. Propriétés

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des colles [33–36]

Avantages	Inconvénients
Une conservation tissulaire maximale	2 interfaces de nature différentes à assembler donc une plus grande exigence d'étanchéité et d'adhésion
La dissipation des contraintes thermiques, physiques et mécaniques grâce à la déformation du joint de colle	Pas de propriétés bactériostatiques
Un joint prothétique étanche	Faible historique d'utilisation
Haute cohésion (ténacité)	Pas de prévention des caries secondaires
Très bonne qualité optique	Pas d'anti-corrosion
Large choix de teinte pour les secteurs esthétiques	Hypersensibilité durant la polymérisation
Bon indice de réfraction	Biocompatibilité inférieure au ciment de verre ionomère
Haute résistance à la compression	Contrôle de l'humidité
Faible coefficient de dilatation thermique	Restauration prothétique difficile à déposer
Haute résistance à la flexion	
Haute résistance à la fatigue	

C. Composition des colles

1. Colles avec potentiel adhésif

Elles contiennent des monomères fonctionnels qui donnent de bon résultats mais qui nécessitent toujours des étapes de traitements des surfaces dentaires et prothétiques et ne possèdent pas de propriétés optiques satisfaisantes [34].

Voici quelques exemples : Superbond, Panavia™ 21, Panavia™ F.

2. Colles sans potentiel adhésif

Elles sont de simples résines composites chargés qui durcissent par photopolymérisation duale. Paradoxalement cette famille de colle possède les meilleures propriétés mécaniques et optiques. Néanmoins elles souffrent d'étapes précises, chronophages et opérateur dépendant [34].

Voici quelques exemples : Variolink®, RelyX™ Arc, Lute-it®

3. Colles auto-adhésives

Naturellement les colles auto-adhésives sont apparues sur le marché avec comme promesse de contre-carrer les inconvénients majeurs des protocoles actuels, comme les étapes chronophages et sources d'erreur des autres familles de colles [33].

Chimiquement, ces colles auto-adhésives (figure 25) contiennent tous les éléments d'une colle classique avec une matrice résine ainsi que des fines particules de charges inorganiques, auxquelles on a ajouté certains composants fonctionnels des adhésifs auto-mordant comme le 10-MDP.

Elles sont constituées de dérivés méthacrylates classiques, acide phosphorique et carboxylique, d'initiateurs de réticulation spécifiques, de stabilisateurs et de colorants. Ces derniers entraînent une déminéralisation des surfaces dentaires.

Grâce aux molécules présentes dans les colles à l'instar du 10-MDP vu précédemment, des interactions chimiques ont lieu entre les monomères acides de la colle et les ions calcium de l'hydroxyapatite [36].

De plus, ces colles sont toutes duales, c'est-à-dire qu'elles durcissent à la fois par chimopolymérisation (réaction d'oxydo-réduction) et photopolymérisation (photons activateurs). Cette dualité permet lorsque l'intensité lumineuse est compromise en raison de l'épaisseur des structures comme la zircone ou de la translucidité, d'avoir une polymérisation finale grâce à la réaction chimique activée par la photopolymérisation [33,35].



Figure 25 : Exemples de colles auto-adhésives [36]

a) *RelyX™ Unicem™ de chez 3M™*

Le RelyX™ Unicem™ de chez 3M™ est le premier produit de cette génération de colle à sortir sur le marché. Il a fait l'objet d'importants tests in vitro et cliniques par rapport aux autres colles. Le succès de l'Unicem était dû à son système de distribution en capsule [37].

Il possède une matrice organique composée de méthacrylates d'acide phosphorique qui réagissent avec des charges inorganiques (72% en poids) de nature basique ou avec l'hydroxyapatite de la structure dentaire.

Cette colle a été recommandée dans le collage des restaurations totales et partielles des pièces céramiques et métalliques à l'exception des facettes [38].

b) *Conclusion*

Ces colles reflètent la tendance à la simplification des procédures de collages. Néanmoins, ces dernières possèdent des lacunes importantes. Les colles auto-adhésives restent intéressantes pour les couronnes alors que leurs performances peinent pour les restaurations partielles.

Après plusieurs essais cliniques, l'ajout d'une couche adhésive supplémentaire s'est avérée nécessaire. Or cette dernière est chimiquement incompatible avec les colles duales.

C'est pour cette raison qu'une nouvelle génération de colles alliant dans leur composition les systèmes adhésifs et les résines sont apparues sur leur marché avec le terme « universel » [39].

D. Nouvelle génération : les colles « universelles »

1. Introduction

Les colles « universelles » sont l'évolution naturelle des colles-autoadhésives tout comme les adhésifs universels le sont avec les adhésifs auto-mordançants. Elles ont pour promesse de combler les lacunes des colles-adhésives apparues en 2010 [40].

Pour qu'un matériau soit universel il faut qu'il coche plusieurs caractéristiques comme les suivantes :

- être indiqué pour le collage auto-adhésif,
- être indiqué pour le collage sur les tissus dentaires, structures métalliques, zircone et base zircone,
- avoir dans sa composition au moins des monomères fonctionnels comme le 10-MDP, molécule de couplage comme le silane,
- avoir un double durcissement (duale) [41].

Le but de ces colles est donc de travailler en synergie avec leurs adhésifs universels pour contre-carrer l'impossibilité chimique d'association vu précédemment [39,40].

2. Les nouvelles colles

a) *RelyX™ Universal (RXU) de chez 3M™*

Le RelyX™ Universal (RXU) de chez 3M™ (figure 26) est le successeur du RelyX™ Unicem 2™. Il est couplé à son adhésif le Scotchbond™ Universal Plus.



Figure 26 : RelyX Universal et son adhésif Scotchbond Universal

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des composants du RXU et de son adhésif le Scotchbond

Fabricant	Composition du RXU	Composition du Scotchbond
3M	<p><u>Pâtes :</u> yMPTES, DUDMA, TEGDMA Mixte entre GPDMA, bisGPDMA et trisGPDMA Silice traitée au silane, t-Amyl Hydroperoxide 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, HEMA Methyl Methacrylate, acide acétique</p> <p><u>Catalyseur :</u> DUDMA, TEGDMA, HEMA Ytterbium, poudre de verre traitée au silane Acide ascorbique, dioxyde de titane Silice traitée au silane, phosphite de triphényle</p>	Diméthacrylate bromé HEMA, 10-MDP, DEDGMA Ethanol, eau Acide propénoïque 2-méthyl Propyle, propanamine Silice amorphe synthétique, fumée, sans cristallin yMPTES, APTES Camphorquinone Acide acétique

b) *Le Panavia™ SA universal (PSAU) de chez Kuraray*

Il est en association (figure 27) avec son adhésif universel le CLEARFIL™ Universal Bond Quick (figure 27).



Figure 27 : Panavia Sa Universal de chez Kuraray Noritake

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des composants du PSAU et de son adhésif le CLEARFIL

Fabricant	Composition du PSAU	Composition du CLEARFIL
Kuraray Noritake	<p><u>Pate 1:</u> 10-MDP, Bis-GMA, TEGDMA, HEMA Diméthacrylate aromatique hydrophobe Charge de verre de baryum silané Silice colloïdale silanée Camphorquinone Peroxide, catalyseurs, pigments</p> <p><u>Pate 2 :</u> Diméthacrylate aromatique hydrophobe Agent de couplage silane Charge de verre de baryum silané Charge d'oxyde d'aluminium Fluorure de sodium traité en surface Camphorquinone, accélérateurs Pigments</p>	<p>Monomères hydrophine amide Silice colloïdale Agent de couplage silane Fluorure de sodium Camphorquinone Eau</p>

c) La G-CEM one™ de chez GC®

Cette colle (figure 28) sera utilisée dans le cas clinique exposé dans cette thèse.



Figure 28 : G-CEM one de chez GC

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des composants de la G-Cem one™

Fabricant	Composition
GC International	<p><u>Pate 1 :</u></p> <p>Verre de fluoroaluminosilicate</p> <p>UDMA</p> <p>Diméthacrylate</p> <p>Initiateurs, stabilisateurs, pigments</p> <p>Dioxyde de silicone</p> <p>MDP</p> <p><u>Pate 2 :</u></p> <p>Silice, Triméthoxysilane, UDMA, EDTA, MDP</p> <p>2-hydroxy-1,3-diméthacryloxypane</p> <p>6-tert-butyl-2,4-xylénol</p> <p>2,6-di-tert-butyl-p-cresol, oxyde de magnesium</p> <p>Sel disodique dehydrate, acide ascorbique</p> <p>Acétylacétonate de vanadyle, TPO, Camphorquinone</p>

3. Les colles universelles et la zircone, un bon mariage ?

La première zircone arrivée sur le marché est la Y-TZP indiquée pour l'armature (figure 29) de couronnes et bridge grâce à ses excellentes valeurs mécaniques (haute résistance à la flexion et haute ténacité).

Pour augmenter les indications de la zircone, notamment dans les secteurs esthétiques les fabricants ont alors amélioré la translucidité mais au détriment d'une moins bonne résistance, c'est le cas de la 4Y-PSZ puis de la 5Y-PSZ.

Un équilibre est alors recherché entre bonnes propriétés esthétiques et bonnes propriétés mécaniques pour s'adapter aux mieux aux situations cliniques [40].

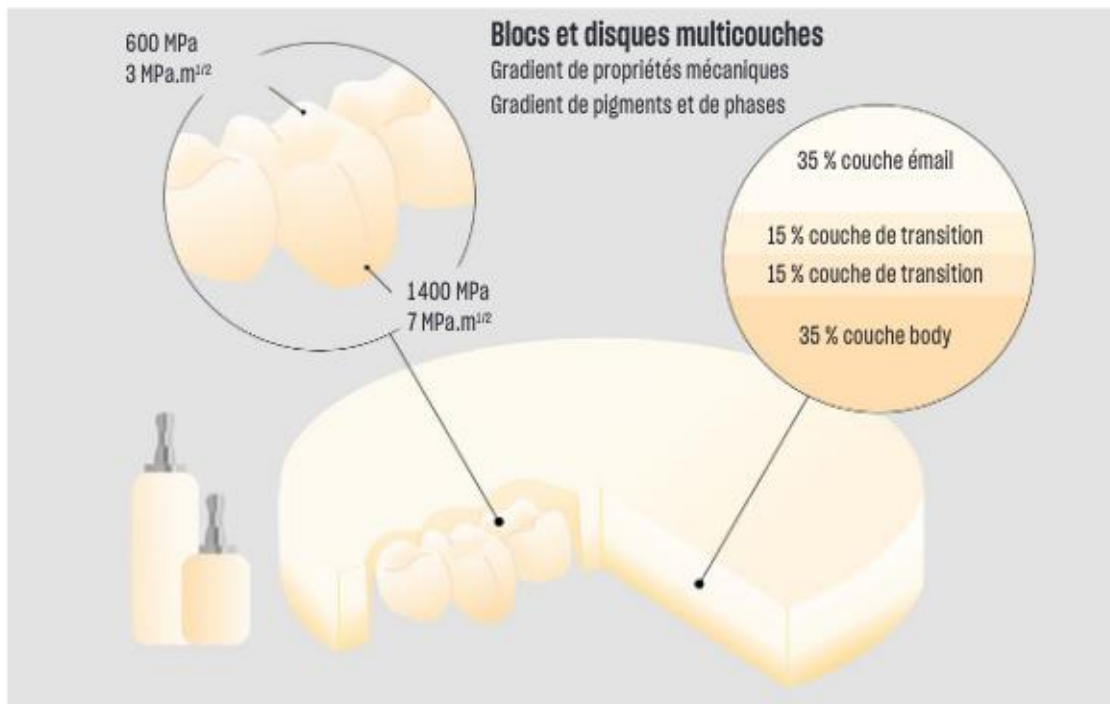


Figure 29 : Schéma d'une zircone multicouche de chez kuraray-Noritake [40]

Les recherches sur l'impact des colles universelles pour le collage de la zircone sont assez faibles car ces dernières viennent d'arriver sur le marché. Néanmoins une récente étude a comparé la durabilité de la liaison entre la 3 Y-TZP et différents systèmes adhésifs.

La G-CEM one™ (colles universelles) et la G-CEM LinKForce™ (colle conventionnelle) ont fourni les meilleurs résultats de résistance à la traction lors du collage à la 3Y-TZP comparativement aux Panavia™ SA (colles universelles) et à la Panavia™ V5 (colle conventionnelle).

De plus ces 2 colles possèdent une plus grande stabilité après le vieillissement artificiel. A noter que l'alloy primer utilisé n'a pas démontré une efficacité dans la performance de la G-CEM one™ [41].

La prudence est nécessaire lors de l'utilisation du 10-MDP qui a fait ses preuves dans l'amélioration du collage à la zircone [42]. Par conséquent simplifier les procédures de collage et mélanger tous les différents composants qui pourraient s'avérer utiles au cours de ce processus comme le silane et le 10-MDP pourraient être contre-productif. En conséquence ces molécules pourraient s'annuler mutuellement [39].

4. Cas clinique

a) Introduction

Le Dr François et coll. présente un cas clinique intéressant montrant le protocole de collage d'un bridge collé cantilever postérieur sur 47 avec la G-CEM one™ (figure 30 à 33) chez une patiente présentant une contre-indication à l'implantologie [40].



Figure 30 : Photographie endobuccale du secteur 4 montrant l'absence de la première molaire mandibulaire droite : 46 [40]

Le bridge cantilever sera constitué d'une zircone monolithique maquillée en 3Y-TZP/5Y-TZP et prendra appui sur 47 avec une restauration de type overlay.

A noter qu'une restauration de type veneerlay en disilicate de lithium est aussi réalisée sur 45 mais son assemblage ne sera pas détaillé.



Figure 31 : Photographie endobuccale après réalisation des préparations de type overlay sur 47 et veneerlay sur 45 [40]



Figure 32 : Photographie endobuccale après la mise en place du bridge cantilever sous digue [40]

b) Protocole

Le protocole d'assemblage est facilité grâce à l'utilisation de la G-CEM one™

Pour l'intrados prothétique

- Sablage
- Application du primer universel contenant du 10-MDP (Monobond plus, Ivoclar®)

Pour la dent

- Pose de la digue
- Nettoyage des surfaces dentaires par un polissage
- Mordançage de l'émail à l'acide orthophosphorique à 37 %
- Application du primer spécifique à la colle contenant du 10-MDP (Adhesive Enhancing Primer, GC®)
- Assemblage du bridge grâce à la G-CEM one™
- Retrait des excès
- Photopolymérisation sous glycérine pendant 40 secondes sur chaque face du bridge

(La polymérisation complète sera assurée par la partie chémo-polymérisable de la colle duale notamment dans les couches profondes)

- Polissage
- Dépose de la digue
- Ajustage occlusal



Figure 33 : Photographie endobuccale après polissage et dépose de la digue [40]

c) Conclusion

Nous pouvons constater que la zircone offre beaucoup d'avantages dans la réalisation de restauration prothétique.

Ce cas clinique montre la très bonne intégration esthétique de cette zircone maquillée qui allie esthétique, biocompatibilité et résistance fonctionnelle. Pour le praticien la mise en œuvre de l'assemblage de la zircone est facilitée par l'utilisation de colle auto-adhésive universelle comme la G-CEM one™.

Il ne faut pas omettre toutefois que la mise en place de la digue dans certains cas clinique est chronophage, elle demande une certaine habileté et expérience pour réaliser certains collages dans de bonnes conditions.

Lorsque les conditions d'assemblage ne sont pas optimales (manque d'étanchéité par exemple), il conviendra d'utiliser des ciments de verre ionomère modifiés par adjonction de résine (CVIMAR) qui sont plus tolérants à l'humidité et à la manipulation.

V. Conclusion : quelles colles choisir pour la zircone ?

Les matériaux couramment utilisés pour assembler la zircone sont le ciment de verre ionomère modifié par adjonction de résine (CVIMAR), le phosphate de zinc, les colles avec et sans potentiel adhésif et les colles auto-adhésives.

Une méta-analyse de 2021 conclue qu'il existe une grande variété de prétraitements de surface sur la zircone, de colles, de méthodes de vieillissement artificiel et de tests utilisés dans les études rendant la comparaison des résultats difficiles entre les études. Cette difficulté d'uniformisation ne permet pas d'obtenir un consensus et un protocole adéquat [15].

Cependant l'étude stipule plusieurs paramètres importants à mettre en place :

- un nettoyage des surfaces de la zircone doit être effectué avant le prétraitement d'adhésion,
- les prétraitements mécano-chimiques offrent les meilleurs résultats adhésifs,
- le revêtement de silice tribochimique permet une augmentation significative de l'adhérence,
- les colles auto-adhésives contenant du 10-MDP ont obtenu les meilleurs résultats d'adhésion à la zircone.

Pour résumer, le 10-MDP est un incontournable de la réussite de la symbiose entre la zircone et la dent. Grâce à un excellent traitement de surface et l'utilisation adéquate des bons protocoles nous obtenons d'excellentes valeurs d'adhérences démontrant ainsi que la zircone se colle très bien si on y met la forme et les moyens. Les colles auto-adhésives offrent d'excellents résultats avec une mise en œuvre facilitée et des protocoles moins opérateurs dépendants.

Cette aptitude permet l'utilisation de la zircone dans de nombreux autres utilisations comme les facettes et les bridges cantilevers très souvent assemblées avec du disilicate de lithium.

Cependant les colles universelles comme la G-CEM one™ sont prometteuses mais il est trop tôt pour dire si ces dernières vont atteindre les objectifs fixés par le matériau universel. Elles peuvent néanmoins s'appuyer sur l'expérience acquise des colles auto-adhésives pour combler leur défaut et devenir ainsi le matériau de choix pour le collage de la zircone [39,43].

VI. Références bibliographiques

1. Abd El-Ghany OS, Sherief AH. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review. *Future Dent J.* 2016;2(2):55-64.
2. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dent Mater.* 2011;27(1):71-82.
3. Zhang Y, Lawn BR. Novel zirconia materials in dentistry. *J Dent Res.* 2018;97(2):140-7.
4. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007;35(11):819-26.
5. Mainjot A. Partie 1 - À la rencontre de céramiques pas comme les autres. 2018;3(1):22-32.
6. Alqutaibi AY, Ghulam O, Krsoum M, Binmahmoud S, Taher H, Elmalky W, et al. Revolution of current dental zirconia: a comprehensive review. *Molecules.* 2022;27(5):1699.
7. Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res.* oct 2013;57(4):236-61.
8. Denry I, Kelly J. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008;24(3):299-307.
9. Kelly J, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dent Mater.* 2008;24(3):289-98.
10. Mahiat Y. La Zircone : cette méconnue. *Strat Prothétique.* 2006;6(1):55-66.
11. Mainjot A. Partie 2 - Restaurations émaillées ou monolithiques ? La quête de la résistance et de la translucidité. *BioMatériauxCliniques.* 2019;4(2):10-21.
12. Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc.* 2009;92(9):1901-20.
13. Huang B, Chen M, Wang J, Zhang X. Advances in zirconia-based dental materials: properties, classification, applications, and future prospects. *J Dent.* août 2024;147:105111.
14. Schurz A, Bomicke W, Krisam J, Rammelsberg P, Rues S. Durability of resin-zirconia bonds produced using methods available in dental practice. *J Adhes Dent.* 2016;18(1):17-27.

15. Comino-Garayoa R, Peláez J, Tobar C, Rodríguez V, Suárez MJ. Adhesion to zirconia: a systematic review of surface pretreatments and resin cements. *Materials*. 22 mai 2021;14(11):2751.
16. Lümke N, Eichberger M, Stawarczyk B. Different surface modifications combined with universal adhesives: the impact on the bonding properties of zirconia to composite resin cement. *Clin Oral Investig*. 2019;23(11):3941-50.
17. Passia N, Mitsias M, Lehmann F, Kern M. Bond strength of a new generation of universal bonding systems to zirconia ceramic. *J Mech Behav Biomed Mater*. sept 2016;62:268-74.
18. Fehrenbach J, Isolan CP, Münchow EA. Is the presence of 10-MDP associated to higher bonding performance for self-etching adhesive systems? A meta-analysis of in vitro studies. *Dent Mater*. 2021;37(10):1463-85.
19. Meerbeek BV. Le point sur les adhésifs par le plus grand spécialiste international de l'adhésion. *BioMatériauxCliniques*. 2020;5(1):58-61.
20. Chen Y, Lu Z, Qian M, Zhang H, Chen C, Xie H, et al. Chemical affinity of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate to dental zirconia: effects of molecular structure and solvents. *Dent Mater*. 2017;33(12):e415-27.
21. Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Etching efficacy of self-etching functional monomers. *J Dent Res*. 2018;97(9):1010-6.
22. Carrilho E, Cardoso M, Marques Ferreira M, Marto C, Paula A, Coelho A. 10-MDP based dental adhesives: adhesive interface characterization and adhesive stability— a systematic review. *Materials*. 2019;12(5):790.
23. Caussin E, Francois P. Le nano-assemblage parce qu'une image vaut mille mots... *BioMatériauxCliniques*. 2022;7(1):85.
24. Llerena-Icochea A, Costa R, Borges A, Bombonatti J, Furuse A. Bonding polycrystalline zirconia with 10-MDP-containing adhesives. *Oper Dent*. 2017;42(3):335-41.
25. Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Sci Rep*. 2017;7(1):45563.
26. Calamita RS, Oliveira AAD, Pizzanelli GG, Salvador MVO, Mesquita AMM, Pecorari VGA, et al. Interaction of different concentrations of 10-MDP and GPDM on the zirconia bonding. *Dent Mater*. 2023;39(7):665-8.
27. Arai M, Takagaki T, Takahashi A, Tagami J. The role of functional phosphoric acid ester monomers in the surface treatment of yttria-stabilized tetragonal zirconia

polycrystals. *Dent Mater J.* 2017;36(2):190-4.

28. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, et al. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res.* 2004;83(6):454-8.

29. Shibuya K, Ohara N, Ono S, Matsuzaki K, Yoshiyama M. Influence of 10-MDP concentration on the adhesion and physical properties of self-adhesive resin cements. *Restor Dent Endod.* 2019;44(4):e45.

30. Valente F, Mavriqi L, Traini T. Effects of 10-MDP based primer on shear bond strength between zirconia and new experimental resin cement. *Materials.* 2020;13(1):235.

31. Abhishek G, Vishwanath Sk, Nair A, Prakash N, Chakrabarty A, Malalur Ak. Comparative evaluation of bond strength of resin cements with and without 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (mdp) to zirconia and effect of thermocycling on bond strength – An in vitro study. *J Clin Exp Dent.* 2022;e316-20.

32. Alghauli MA, Alqutaibi AY, Wille S, Kern M. Clinical reliability of self-adhesive luting resins compared to other adhesive procedures: A systematic review and meta-analysis. *J Dent.* 2023;129:104394.

33. Chéron R, Degrange michel. Colles et ciments s’y retrouver et choisir. *Inf Dent.* 2007;(4):128-36.

34. Etienne O, Toledano C. Le collage auto-adhésif auto-mordançant. *Inf Dent.* 2007;(16):834-40.

35. Heboyan A, Vardanyan A, Karobari MI, Marya A, Avagyan T, Tebyaniyan H, et al. Dental luting cements: an updated comprehensive review. *Molecules.* 2023;28(4):1619.

36. oudin gendrel A. Les protocoles d’assemblage en prothèse fixée. *Inf Dent.* 3 juill 2019;(25/26):54-60.

37. Burgess JO, Ghuman T, Cakir D, Swift, Jr. EJ. self-adhesive resin cements. *J Esthet Restor Dent.* 2010;22(6):412-9.

38. Ibarra G, Johnson GH, Geurtsen W, Vargas MA. Microleakage of porcelain veneer restorations bonded to enamel and dentin with a new self-adhesive resin-based dental cement. *Dent Mater.* 2007;23(2):218-25.

39. Maravić T, Mazzitelli C, Mancuso E, Del Bianco F, Josić U, Cadenaro M, et al. Resin composite cements: Current status and a novel classification proposal. *J Esthet Restor Dent.* 2023;35(7):1085-97.

40. François P. Nouveaux adhésifs, nouveaux matériaux, nouvelles colles. *Inf Dent.*

2023;(32).

41. Yazigi C, Alawi S, Wille S, Lehmann F, Kern M. Durability of resin bonding to dental 3Y-TZP zirconia using different adhesive systems. *Materials*. 2024;17(2):424.
42. Yue X, Hou X, Gao J, Bao P, Shen J. Effects of MDP-based primers on shear bond strength between resin cement and zirconia. *Exp Ther Med*. 2019;
43. Borouziniat A, Majidinia S, Shirazi AS, Kahnemuee F. Comparison of bond strength of self-adhesive and self-etch or total-etch resin cement to zirconia: A systematic review and meta-analysis. *J Conserv Dent Endod*. 2024;27(2):113-25.

VII. Webographie

1. Technologie MDP originale de Kuraray depuis 1981.pdf [Internet]. kuraraynoritake.eu. 2021 [cité le 24 mars 2023]. Disponible sur: <https://www.kuraraynoritake.eu/fr/newsroom/technologie-mdp-originale-de-kuraray-depuis-1981>

VIII. Tables des illustrations

Figure 1 : Tableau périodique des éléments	21
Figure 2: Zircone partie 1 [5]	22
Figure 3 : Zircone partie 1 [5].....	22
Figure 4 : Structure monoclinique de la zircone[10].....	23
Figure 5 : Structure tétragonale de la zircone [10]	24
Figure 6 : Structure cubique de la zircone[10].....	24
Figure 7 : Illustration schématique des 3 formes cristallographiques de la zircone en fonction de la température[11]	25
Figure 8 : Symbole de l'yttrium	26
Figure 9 : Micrographies du 3 Y-TZP fritté à 1 300°C (A) et 1 450°C (B) [8]	27
Figure 10 : Micrographie électronique à balayage de In-Ceram[8]	28
Figure 11 : Micrographies de Mg-PSZ [9]	29
Figure 12 : Composition du 10-MDP[20].....	34
Figure 13 : Schéma du nano-assemblage du 10-MDP[24]	36
Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des particules d'hydroxyapatite (HAp) enduit de monomère [22]	36
Figure 15 : Schéma de l'organisation de l'interface collée[24]	37
Figure 16 : Schéma expliquant l'interaction entre le 10-MDP et la zircone[26]	38
Figure 17 : Formule moléculaire de 6 monomères[22]	39
Figure 18 : Formule moléculaire du phényl-P [28]	40
Figure 19 : Diagramme en bâton représentant la concentration de calcium libéré par chaque monomère à partir des particules d'hydroxyapatite [22].....	41
Figure 20 : formule moléculaire du GPDM [28]	41
Figure 21 : Schéma illustratif de la méthode et du test de traction de l'étude [29]	44
Figure 22 : Tableau des moyennes et écarts types de la résistance à la traction en MPa pour tous les groupes de l'étude[28]	44
Figure 23 : Diagramme en bâton sur la force d'adhérence en micro-traction des colles en fonction de leurs concentrations en 10-MDP [30].....	46

Figure 24 : Diagramme en bâton de l'absorption d'eau des ciments résineux en fonction de leurs concentrations en 10-MDP [30]	47
Figure 25 : Exemples de colles auto-adhésives [37]	55
Figure 26 : RelyX Universal et son adhésif Scotchbond Universal	58
Figure 27 : Panavia Sa Universal de chez Kuraray Noritake	59
Figure 28 : G-CEM one de chez GC.....	60
Figure 29 : Schéma d'une zircone multicouche de chez kuraray-Noritake [41].....	61
Figure 30 : Photographie endobuccale du secteur 4 montrant l'absence de la première molaire mandibulaire droite : 46 [41]	63
Figure 31 : Photographie endobuccale après réalisation des préparations de type overlay sur 47 et veneerlay sur 45 [41]	64
Figure 32 : Photographie endobuccale après la mise en place du bridge cantilever sous digue [41]	64
Figure 33 : Photographie endobuccale après polissage et dépose de la digue [41]	66

IX. Index des tableaux

Tableau 1 : Les différentes générations de zircone en termes de composition, propriétés et indications [11,13].....	30
Tableau 2 : Récapitulatif des indications et avantages de la zircone en prothèse fixée [4,6,13].....	31
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des colles [33–36]...53	
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des composants du RXU et de son adhésif le Scotchbond	58
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des composants du PSAU et de son adhésif le CLEARFIL	59
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des composants de la G-Cem one™	60

Thèse d'exercice : Chir. Dent. : Lille : Année 2024 –

Le 10-MDP, un incontournable des colles auto-adhésives dans le collage de la zircone ? / **Maxime MENANTEAU**. – 76 p. : 33 ill.; 43 réf.

Domaines : Prothèse fixée

Mots clés Libres : 10-MDP, colles auto-adhésives, zircone, adhésion, céramique

Résumé de la thèse en français

La dentisterie comme tout domaine médical a fortement évolué, rentrant depuis quelques années dans une ère de dentisterie minimalement invasive, de gradient thérapeutique, d'esthétique, d'adhésion et de collage.

La zircone est une céramique quotidienne utilisée en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, fonctionnelles et esthétiques. Néanmoins à cause de sa nature polycristalline, cette dernière ne pouvait pas bénéficier des avantages du collage.

Cette thèse d'exercice exposera l'enjeu de l'utilisation d'une molécule nommé le 10-MDP retrouvé dans les colles auto-adhésives récemment arrivées sur le marché.

Ces dernières en combinaison avec le 10-MDP apportent une simplification des protocoles de collage ainsi qu'une adhésion stable et durable

JURY :

Président : Monsieur le Professeur Philippe BOITELLE

Assesseurs : Madame le Docteur Marion DEHURTEVENT

Monsieur le Docteur Corentin Denis

Madame le Docteur Angéline LEBLANC