RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 502 182**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 04777**

(54) **Amalgame à usage dentaire à base d'argent et d'étain contenant du sélénium.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 22 C 5/06; A 61 K 6/04; C 22 C 7/00.**

(22) Date de dépôt ..... 19 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 20 mars 1981, n° 39575/1981.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71) Déposant : SATO Atsushige, MIURA Ishi et Société dite : G-C DENTAL INDUSTRIAL CORP., résidant au Japon.

(72) Invention de : Atsushige Sato, Ishi Miura, Yasuhiro Kumei, Osamu Okuno et Bunsaku Yoshida.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malémont,
42, avenue du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention concerne des compositions d'amalgames dentaires.

On prépare les amalgames dentaires en triturant des poudres d'alliages composés principalement d'argent et d'étain avec du mercure, le mélange obtenu étant ensuite condensé et introduit dans les cavités dentaires du patient où il durcit.

Dans la suite du présent mémoire tous les pourcentages sont en poids sauf stipulation contraire. Jusqu'à présent on préparait les amalgames dentaires principalement en utilisant au minimum 65 % d'argent, au maximum 29 % d'étain, au maximum 3 % de mercure et au maximum 2 % de zinc, le tout selon les indications de la norme JIS T-6109. Cependant on a constaté que les alliages pour amalgames qui répondent à la norme JIS précitée ne présentent que des propriétés mécaniques insuffisantes et une résistance à la corrosion également insuffisante, étant donné qu'après durcissement, il y a séparation à l'état cristallin d'une phase de $Sn_{7-8}$ Hg ($\gamma_2$) peu résistante et sensible à la corrosion.

On a récemment proposé d'employer des alliages pour amalgames du type riche en cuivre ou renforcé par dispersion, ne provoquant pas la cristallisation d'une telle phase. Ces alliages contiennent du cuivre en une proportion dépassant la limite supérieure indiquée dans la norme ci-dessus et on les utilise pour améliorer les propriétés mécaniques en provoquant la séparation à l'état cristallin de la phase $Cu_3Sn$ ($\varepsilon$) ou $Cu_6Sn_5$ ($\eta$) tout en supprimant la séparation à l'état cristallin de la phase $Sn_{7-8}Hg$ ($\gamma_2$). Cependant les suggestions de ce type ne prennent en considération ni la résistance initiale à la compression après condensation, ni la toxicité du mercure libéré par un effet de lixiviation. En d'autres termes, plusieurs heures sont nécessaires pour permettre à l'amalgame condensé d'atteindre une résistance suffisante pour supporter les forces de morsure; pendant ce temps il existe un risque de cassure de l'amalgame condensé sous l'effet de force extérieures éventuelles. On ajoutera encore qu'un amalgame classique présente un autre inconvénient en ce sens que pendant le durcissement il vient en contact avec les fluides buccaux de sorte que le mercure nocif est libéré et s'accumule dans le corps.

L'invention a pour but principal de fournir une solution aux problèmes indiqués.

On a maintenant trouvé qu'un élément, le sélénium, est efficace pour augmenter la résistance initiale à la compression d'un amalgame dentaire pour l'empêcher de se casser sous l'effet des forces de morsure, en supprimant également la toxicité du mercure en cours de libération.

Le sélénium est un élément qu'il est difficile d'allier avec d'autres éléments amalgamables, à savoir l'argent, l'étain, le cuivre, le mercure, etc ; il réagit toujours partiellement avec le mercure dans un amalgame en donnant une phase de SeHg. Cette réaction n'a cependant lieu que dans la couche superficielle de l'amalgame. Il en résulte un amoindrissement des augmentations de plasticité de l'amalgame quant à sa résistance initiale à la compression. Cet effet est sensiblement le même que celui du béton qui contient des fragments de pierre, du sable et du ciment et on obtient une structure extrêmement solide. En conséquence après durcissement, l'amalgame possède des propriétés mécaniques améliorées telles que la résistance à la compression et l'écoulement. L'effet le plus remarquable que possède le sélénium est qu'il est antagoniste à la toxicité du mercure libéré dans les fluides buccaux.

Ainsi l'invention a également pour objet une composition durcissable pour usage dentaire comprenant a) un alliage pour amalgame dentaire composé principalement d'argent et d'étain et d'un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant le cuivre, le zinc, l'indium, le palladium et l'or, b) de mercure en une proportion suffisante pour amalgamer l'alliage et c) de sélénium.

Les figures 1 à 4 du dessin annexé sont des microphotographies de contraste de phase de cellules L ;

La figure 1 représente les cellules L cultivées de façon normale ;

La figure 2 représente les cellules L mises en présence de l'amalgame de l'échantillon comparatif 1;

La figure 3 montre les cellules L mises en présence de l'amalgame de l'échantillon 3 ;

La figure 4 montre les cellules L mises en présence de l'amalgame de l'échantillon 1.

La quantité de sélénium dans une composition d'amalgame selon l'invention est de 0,005 à 5 % par rapport au poids total de l'alliage pour amalgame et du mercure servant à l'amalgamer. La raison de la limite supérieure de 5 % est que, si la proportion est supérieure à cette valeur, la composition résultante présente une résistance à la compression inférieure à celle d'une composition exempte de sélénium, alors que la raison d'être de la limite inférieure de 0,005 % est que les quantités inférieures à cette valeur ne permettent pas au sélénium de produire un effet intéressant.

Les compositions d'amalgames contenant du sélénium sont applicables avec les mêmes avantages non seulement aux alliages classiques répondant à la norme japonaise mais aussi aux alliages du type renforcé par dispersion ou du

type riche en cuivre. Le sélénium peut être incorporé dans un mélange d'amalgame d'une façon appropriée quelconque, par exemple (1) en mélangeant le sélénium avec des poudres d'un alliage pour amalgame, puis en triturant avec du mercure (2) en soumettant le sélénium à une fusion préalable dans un alliage pour amalgame ou dans le mercure servant chacun à préparer un amalgame ou (3) en mélangeant des poudres d'alliage contenant du sélénium quand ces poudres sont du type en dispersion et du mercure. Le sélénium ainsi ajouté permet d'améliorer la résistance initiale à la compression de l'amalgame et de réduire la toxicité du mercure.

Dans un procédé particulièrement préféré pour ajouter le sélénium, on soumet à un pré-enrobage les poudres de sélénium par une technique de dépôt à la vapeur ou de placage avec de l'argent, de l'étain, du cuivre, du zinc, de l'indium, du palladium, de l'or et/ou du mercure ou un alliage d'un ou plusieurs de ces métaux. Ce procédé permet une amalgamation plus uniforme que l'un des trois procédés précités consistant simplement à ajouter du sélénium et la mise en oeuvre de l'invention donne ainsi des résultats plus efficaces.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée ; on donne également des exemples comparatifs et tous les échantillons préparés comme on va l'expliquer sont soumis à des essais. Les résultats de ces essais sont commentés après le tableau.

EXEMPLE 1

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 70 % d'argent, 27 % d'étain et 3 % de cuivre et on le désintègre par atomisation dans un courant d'azote. On traite par la chaleur les poudres fines, d'une granulométrie inférieure à 53 microns et on mélange d'une façon uniforme avec 0,2 % de poudre de sélénium. On ajoute au mélange résultant du mercure dans un rapport pondéral de 1 à 0,75 et on triture mécaniquement à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes pour préparer l'échantillon 1.

EXEMPLE 2

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 70 % d'argent, 27 % d'étain et 3 % de cuivre et on le désintègre par atomisation dans un courant d'azote. On traite par la chaleur les poudres fines, d'une granulométrie inférieure à 53 microns et on mélange d'une façon uniforme avec 0,2 % de sélénium ayant été préalablement enrobé par dépôt sous vide d'une mince couche d'argent d'une épaisseur d'environ 5 microns. On ajoute du mercure au mélange résultant dans un rapport pondéral de 1 à 0,75 et on triture mécaniquement

à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes pour préparer l'échantillon 2.

EXEMPLE 3

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 70 % d'argent, 26 % d'étain, 3 % de cuivre, 0,5 % de zinc et 0,5 % de sélénium et on verse dans un moule pour obtenir un lingot qu'on usine au tour. On traite par la chaleur les poudres fines d'une granulométrie inférieure à 74 microns. On ajoute du mercure au mélange résultant dans un rapport pondéral de 1 à 1 et on triture mécaniquement à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes pour préparer l'échantillon 3.

EXEMPLE 4

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 60 % d'argent, 27 % d'étain et 13 % de cuivre et on désintègre par atomisation dans un courant d'azote. On traite par la chaleur les poudres fines d'une granulométrie inférieure à 53 microns et on ajoute du mercure contenant 0,1 % de sélénium dans un rapport pondéral de 1 à 0,85. On triture mécaniquement le mélange résultant au moyen d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes pour préparer l'échantillon 4.

EXEMPLE 5

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 69,9 % d'argent, 27 % d'étain, 3 % de cuivre et 0,1 % de sélénium et on désintègre par atomisation dans un courant d'azote. On traite par la chaleur les poudres fines ayant une granulométrie inférieure à 53 microns et on ajoute du mercure contenant 0,1 % de sélénium dans un rapport pondéral de 1 à 0,75. On triture mécaniquement le mélange résultant au moyen d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes pour préparer l'échantillon 5.

EXEMPLE 6

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 70 % d'argent, 27 % d'étain, 2 % de cuivre et 1 % de sélénium et on verse dans un moule pour préparer un lingot qu'on usine au tour. On traite par la chaleur la poudre fine initiale d'une granulométrie inférieure à 74 microns. On mélange mécaniquement cette poudre avec une seconde poudre fine dans un rapport pondéral de 6 à 4, cette seconde poudre fine étant obtenue par fusion d'un alliage pour amalgame contenant 72 % d'argent, 27 % de cuivre et 1 % d'indium, suivie d'une atomisation et d'un tamisage sur un tamis de 53 microns. On ajoute du mercure aux poudres résultantes dans un rapport pondéral de 1 à

1,2 et on triture mécaniquement à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 15 secondes pour obtenir l'échantillon 6.

EXEMPLE 7

On fait fondre un alliage pour amalgame comprenant 45 % d'argent, 30 % d'étain et 25 % de cuivre et on désintègre par atomisation dans un courant d'azote. On traite par la chaleur la poudre fine d'une granulométrie inférieure à 53 microns et on ajoute du mercure dans un rapport de 1 à 0,82. On ajoute à ce mélange de la poudre de sélénium à raison de 2 % par rapport au poids total des poudres d'alliage et de mercure et on triture mécaniquement à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes pour préparer l'échantillon 7.

On va maintenant étudier des exemples comparatifs n'utilisant pas de sélénium pour permettre une comparaison avec les produits selon l'invention.

EXEMPLE COMPARATIF 1

On fait fondre un alliage pour amalgane contenant 70 % d'argent, 27 % d'étain et 3 % de cuivre et on désintègre par atomisation dans un courant d'azote. On traite par la chaleur la poudre fine d'une granulométrie inférieure à 53 microns et on ajoute du mercure dans un rapport de 1 à 0,75. On triture le mélange résultant mécaniquement à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes et on prépare ainsi l'échantillon comparatif 1.

EXEMPLE COMPARATIF 2

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 70 % d'argent, 26 % d'étain, 3 % de cuivre et 1 % de zinc et on verse dans un moule pour obtenir un lingot qu'on usine au tour. On traite par la chaleur la poudre fine d'une granulométrie inférieure à 74 microns et on ajoute du mercure dans un rapport pondéral de 1 à 1. On triture le mélange résultant mécaniquement à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 10 secondes et on obtient l'échantillon comparatif 2.

EXEMPLE COMPARATIF 3

On fait fondre un alliage pour amalgame contenant 70 % d'argent, 27 % d'étain et 3 % de cuivre et on verse dans un moule pour former un lingot qu'on usine au tour. On traite par la chaleur la poudre fine d'une granulométrie inférieure à 74 microns. D'autre part, on fait fondre un alliage pour amalgame contenant 72 % d'argent 27 % de cuivre et 1 % d'indium et on désintègre par atomisation dans un courant d'azote et ensuite on tamise à travers un tamis de 53 microns. On mélange mécaniquement la première poudre

avec la seconde poudre dans un rapport pondéral de 6 à 4 et on obtient une poudre d'alliage à laquelle on ajoute du mercure dans un rapport de 1 à 1,2. On triture mécaniquement le mélange résultant à l'aide d'un dispositif d'amalgamation pendant 15 secondes et on obtient l'échantillon comparatif 3.

TABLEAU

| | Temps de manipulation (mn) | Résistance à la compression (Pa) | | Ecoulement (%) | Cytotoxicité * |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 30 mn. | 24 heures | | |
| Echantillon 1 | 8 | $637.10^5$ | $4750.10^5$ | 0,73 | Néant |
| " 2 | 8 | $933.10^5$ | $5070.10^5$ | 0,70 | Néant |
| " 3 | 6 | $710.10^5$ | $4010.10^5$ | 2,30 | Légère |
| " 4 | 6 | $967.10^5$ | $6160.10^5$ | 0,31 | Néant |
| " 5 | 8 | $625.10^5$ | $4650.10^5$ | 1,20 | Néant |
| " 6 | 6 | $735.10^5$ | $5530.10^5$ | 1,05 | Néant |
| " 7 | 8 | $772.10^5$ | $5180.10^5$ | 0,58 | Légère |
| Echantillon comparatif 1 | 8 | $403.10^5$ | $4340.10^5$ | 1,42 | Marquée |
| " 2 | 6 | $445.10^5$ | $3770.10^5$ | 2,80 | Marquée |
| " 3 | 6 | $534.10^5$ | $5281.10^5$ | 1,60 | Marquée |

* Voir figures 1 à 4

Dans le tableau, le temps de manipulation est la période au cours de laquelle les échantillons sont condensés et facilement découpés pour se conformer à un modèle de dent ; aussi bien la résistance à la compression que l'écoulement sont mesurés selon les normes de l'American Dental Association Spécification N° 1 (A. D. A. S. N° 1).

On effectue la détermination de la cytotoxicité selon le titrage par libération de 51Cr de Spangberg.

Les résultats des essais montrent que les échantillons 1, 2, 5 et 7, bien que leur temps de manipulation soit identique à celui de l'exemple comparatif 1, présentent une résistance à la compression après 30 minutes qui est d'environ 1,5 à 2 fois celle de l'échantillon de l'exemple comparatif 1. Cela veut dire que les échantillons 1, 2, 5 et 7 sont avantageusement protégés des cassures dues aux forces initiales de morsure qui risquent d'être appliquées après la condensation. D'autre part, la résistance à la compression des échantil-

lons selon l'invention continue à augmenter même après 24 heures de sorte que l'écoulement diminue. Cela veut dire que les échantillons selon l'invention peuvent fournir des moyens d'obturation capables de résister aux forces de morsure pendant une période prolongée avec l'absence de tous risques de cassure. On obtient des résultats similaires si l'on compare les échantillons 3 et 6 avec les échantillons comparatifs 2 et 3 respectivement.

L'exemple 2 montre l'effet obtenu grâce au sélénium préalablement enrobé avec un métal possédant de l'affinité pour le mercure. En comparant les échantillons 2 et 1, on remarque que le premier présente une résistance initiale à la compression après 30 minutes d'environ 1,5 fois celle du second. La résistance finale de l'échantillon 2 augmente jusqu'à une valeur élevée. Ainsi le sélénium enrobé au préalable par un métal ayant de l'affinité pour le mercure, tel que l'argent, permet une amalgamation uniforme plus précoce avec un risque virtuel extrêmement faible de cassure du moyen d'obturation condensée lors d'une morsure initiale.

Les essais de cytotoxicité font ressortir que les échantillons 1, 2 et 4 à 6 ne présentent aucune toxicité alors que les échantillons 3 à 7 font preuve d'une légère toxicité et que les échantillons comparatifs 1 à 3 font preuve d'un degré considérable de toxicité.

Les résultats typiques des essais de toxicité apparaissent sur les figures 1 à 4.

Plus précisément la figure 1 est une microphotographie de contraste de phase des cellules L normalement cultivées et la figure 2 est une photographie similaire des cellules L avec mise en oeuvre de l'échantillon comparatif 1, qui montre que toutes les cellules sont exterminées. La figure 3 montre les cellules auxquelles on applique l'échantillon 3 ; dans ce cas on constate que la densité des cellules diminue légèrement bien que leur forme soit similaire à celle des cellules normales, d'où réduction de la cytotoxicité. La figure 4 montre les cellules auxquelles l'échantillon 1 est appliqué ; on constate que la densité et la forme des cellules sont comparables aux cellules normales et que la cytotoxicité est entièrement éliminée.

On voit donc que les amalgames contenant du sélénium ne présentent pas ou ne présentent qu'une très faible cytotoxicité par comparaison avec les amalgames ne contenant pas de sélénium, et on obtient des obturations condensées convenant remarquablement bien aux conditions régnant à l'intérieur de la cavité buccale.

Il ressort de ce qui précède que les amalgames selon l'invention sont supérieurs aux amalgames de la technique antérieure non seulement en raison de leurs propriétés mécaniques améliorées mais aussi du fait de la réduction ou de l'élimination de la cytotoxicité.

REVENDICATIONS

1. Composition durcissable à usage dentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend a) un alliage d'argent pour amalgane dentaire, composé principalement d'argent et d'étain et contenant un ou plusieurs des éléments choisis dans le groupe comprenant le cuivre, le zinc, l'indium, le palladium et l'or, et b) du sélénium, cet alliage étant amalgamé par trituration avec c) du mercure.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sélénium est enrobé par un ou plusieurs des ingrédients dudit alliage.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en sélénium est de 0,005 à 5 % en poids.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'alliage d'amalgame contient du sélénium.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'alliage d'amalgame contient au préalable du mercure en une proportion ne dépassant pas 3 % en poids.

6. Composition selon l'une quelconque des renvendications 1 à 5, caractérisée en ce que le sélénium est contenu dans le mercure servant à amalgamer l'alliage.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le sélénium est incorporé au préalable aussi bien dans l'alliage pour amalgame que dans le mercure servant à effectuer l'amalgamation.

FIG. 1

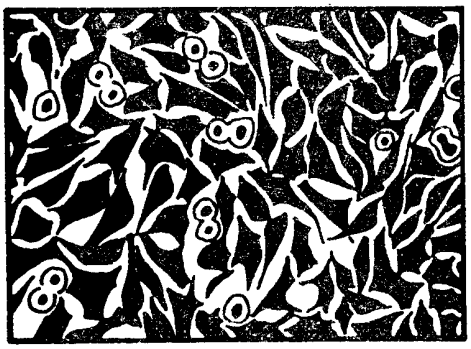


FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4

