

ASREHOS - 21 septembre 2012

Composites et collages

Chimie et énergétique

Léo KUN

Nicolas STELLING

Sources médico-dentaires

Prof. Jean-Marc MEYER, Genève,
articles pour la revue Autredent d'ODENTH

Prof. Franz-Xaver REICHL, München,
études toxicologiques sur composites et adhésifs

SAREMCO, nombreux articles scientifiques
indépendants.

Internet, *compléments sur divers mots-clés.*

Energétique et médecine quantique

Léopold KUN
Etudes et tests avec le pouls radial

Nicolas STELLING
Etudes et tests avec le Bioscope

PLAN GENERAL

Structure des composites et adhésifs dentaires

Composants relargables

Toxicité de ces composants relargués
(effet sur la santé)

Moyens de limiter ces relargages
(moyens physiques)

Manipulation des composites, polymérisation,
précautions dentinaires

Tests énergétiques de divers composites et
adhésifs

Propositions « quantiques » pour rendre ces
composites plus bio-acceptables.

Structure des composites et adhésifs dentaires

Matrice de résine

*Partie la plus importante
en terme de toxicité*

Charges minérales

*Éléments les plus importants
en terme de résistance mécanique*

Charges minérales

SILICE (SiO_2) sous diverses formes :

cristallines (cristobalite, quartz)

non cristalline (verre boro-silicaté)

VERRES de Métaux Lourds (radio opacité)

silicate de verre de baryum ou de strontium

verre de dioxyde de zirconium

yttrium ou ytterbium trifluorés (YbF_3)

Charges minérales

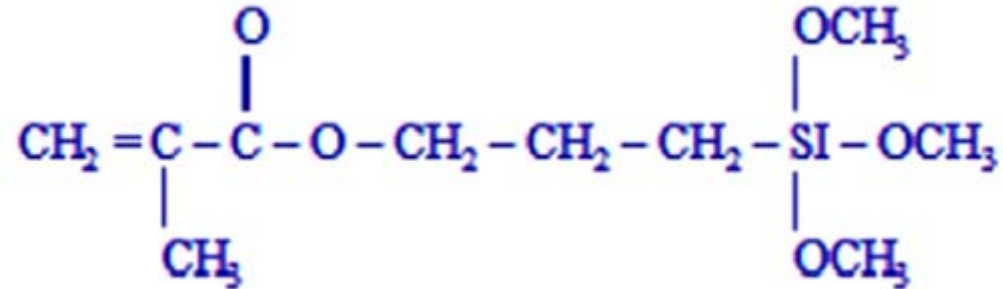
- tailles de 0,04 μm à 100 μm
(macro, *verre-quartz* – micro, *Si-SiO₂* – nano)
- traitées en surface par un agent de liaison (silane)
liaison avec la résine

Silane :

une extrémité pour la liaison avec la charge
(fait en usine)

l'autre extrémité restant libre, est une terminaison acrylique, pour la liaison avec la résine *au moment de la polymérisation.*

SILANE



γ -(methacryloyl) propyltrimethoxysilane (silane)

Polymérisation imparfaite:

décohésion des phases organiques et minérales

avec vieillissement prématuré et rapide de la résine composite.

Propriétés des charges minérales

Dureté élevée et inertie chimique

Indice de réfraction

proche de celui des matières résineuses

Opacité contrôlée

par addition de pigments de dioxyde de titane (TiO₂)

Balance quantité de charges (>60% vol) / leur taille

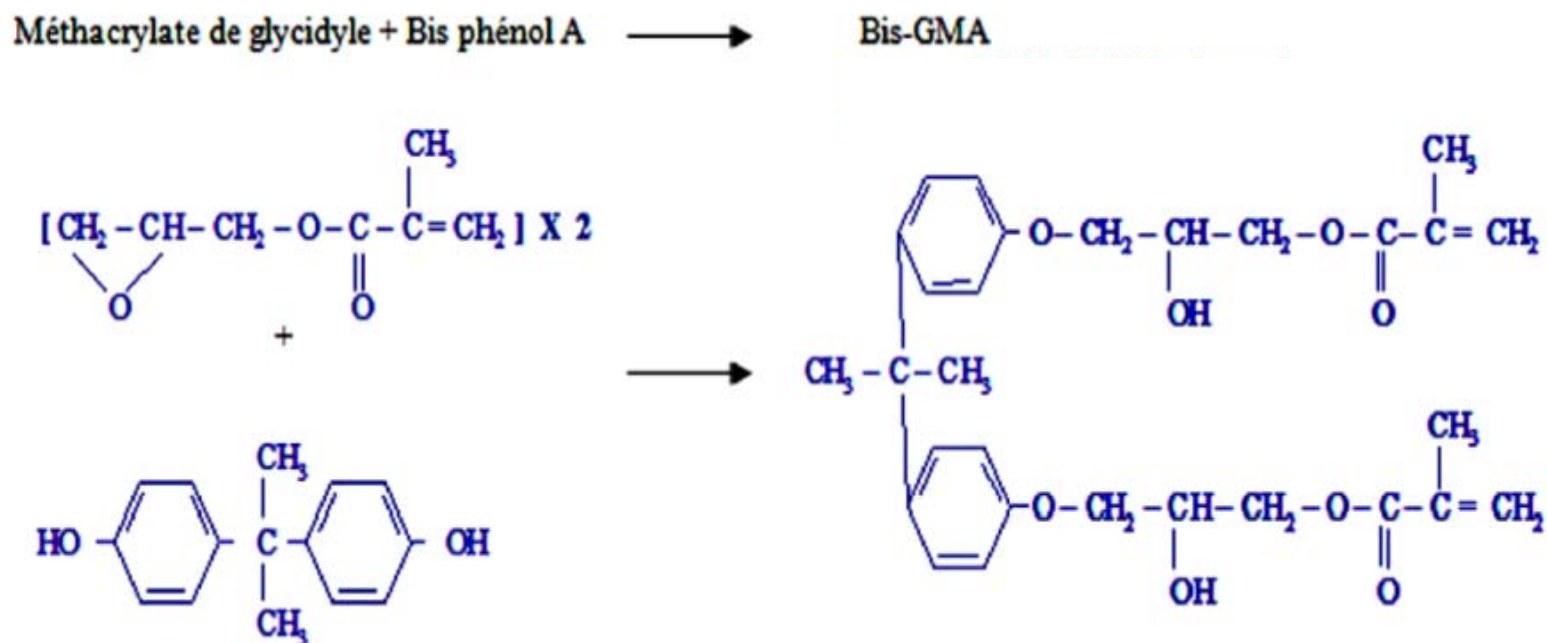
Intérêt à augmenter les charges

et diminuer leur dimension,

mais cela augmente la viscosité du composite.

MATRICE DE RESINE

Généralement faite de très grandes molécules comme le BIS-GMA, pour minimiser la contraction de polymérisation. Molécule développée exclusivement pour des applications dentaires (Brevet Dr Bowen 1962).



A chaque extrémité : fonctions réactives type méthacrylate.
Centre : Bisphénol-A, à l'origine de la construction de cette molécule et qui en donne la rigidité par ses fonctions aromatiques.

MATRICE DE RESINE

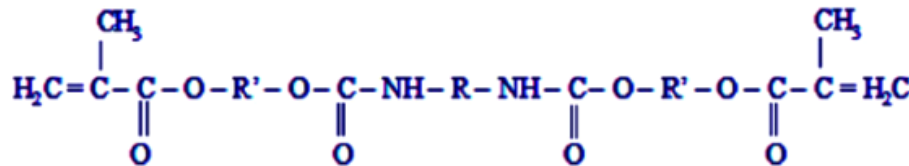
Alternatives au Bis-GMA , sans BPA ~1997 pour information

Solitaire de Kulzer

Composite condensable sur un concept de charges microporeuses, permettant une mise en place facile. Considéré comme une alternative aux restaurations complexes et indirectes.

Metafil CX de Generique international

Matrice à base de UDMA (urethane-diméthacrylate) + charges organiques prépolymérisées et réduites en poudre (cf Isosit de Vivadent, qui présentait de fortes décohésions).



Molécule à PM élevé,
peu toxique pour la pulpe.

Viscosité < Bis-GMA, mais
rétraction de prise.

Pas de liaison ester à
diminution des risques
d'hydrolyse de la matrice.

MATRICE DE RESINE

DIAMOND : alternative « metal and Bis-GMA free »

Diamond Lite / Crown / Link / Bond, du Dr Waknine (USA)

Matériau polycristal avec matrice en PEX

(Phenolic Epoxine Monomer)

Difficile à se procurer : autorisation de mise sur le marché EU non renouvelée. Ne peut donc plus officiellement être vendu (12-2011).

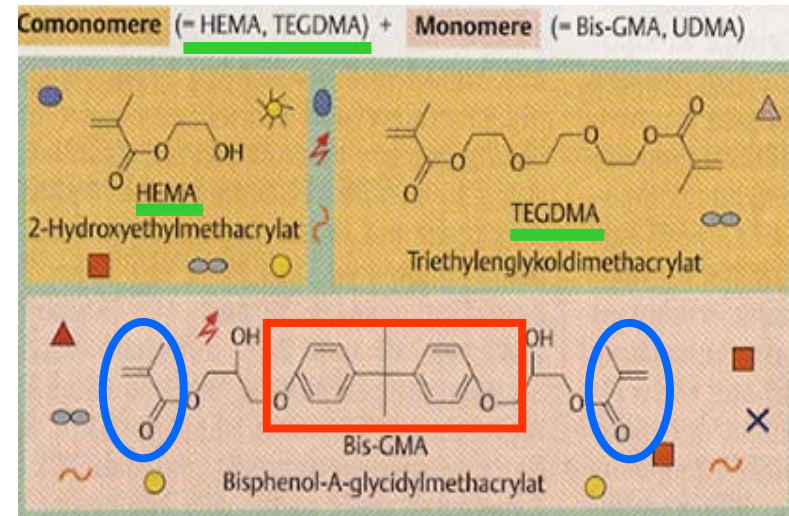
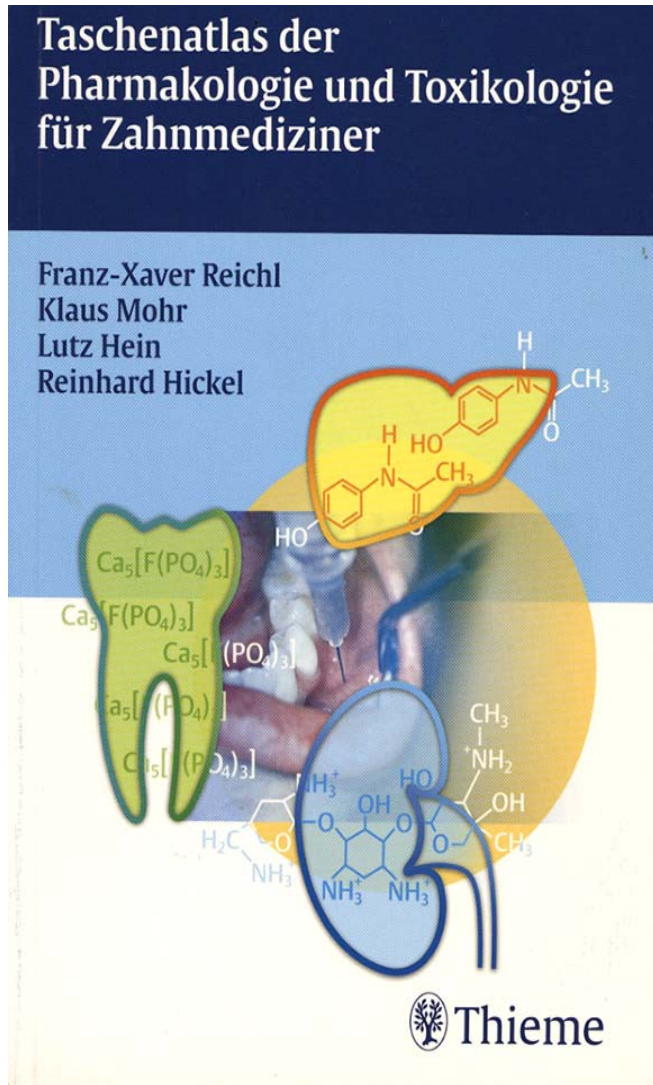
Demande une très grande rigueur de manipulation, mais propriétés mécaniques similaires à la dent, et *Biocompatible et non cytotoxique (Clifford Consulting and Research Lab)*



NB: polémique circulante sur un blog:

« There is HEMA, a methacrylate, in DiamondBond »

MATRICE DE RESINE



BPA
Fonctions
métacrylates
stabilité qui
empêche l'éluion du
BPA dans la salive
(prof Reichl)

HEMA TEGDMA
hydrophile diluant

MATRICE DE RESINE

weitere Inhaltsstoffe in Kompositfüllungen:

-  Photoinitiatoren
(z. B. Campher-Chinon)
-  thermische Initiatoren
(z. B. Peroxide)
-  Akzeleratoren
(z. B. Amine)
-  Photostabilisatoren
(z. B. Benzotriazole)
-  Inhibitoren
(z. B. Phenolderivate)
-  Weichmacher
(z. B. Polyvinyl-butyril)
-  Quarze
-  Siliciumdioxid
-  Farbpigmente
(z. B. Eisenoxid-Pigmente, Yttrium-Fluorid)
-  Silan-Haftvermittler

MELISA (MGD-Genève)

Les nouveaux tests obtenables pour l'hypersensibilité aux composants des composites dentaires.

(Travail de M. Jacques REY – MGD – 2009/2010)

Liste proposée par [Nicolas Stelling](#), médecin-dentiste, Estavayer-le-Lac.
D'autres composants peuvent être demandés : prendre contact avec le labo.

Bis-GMA Bisphenol-A glycidylmethacrylate (Bis-GMA)

Base des composites. Stable si pas de Hema ni Tegdma, co-monomères relargables)

2-hydroxyethylméthacrylate (HEMA)

Triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA)

Camphoroquinone

Photo-initiateur

Benzothiazole

Photo-stabilisateur

Benzoylperoxyde

Initiateur thermique

Hydroquinone

Inhibiteur

Dibutyl phtalate

Plastifiant

NB : Il n'y a ni Hema, ni Tegdma dans les produits de la Maison SAREMCO (ELS)

Bisphénol A BPA

Molécule centrale de la majorité des composites dentaires, bloquée par les deux méthacrylates latéraux.

Débats médiatiques :

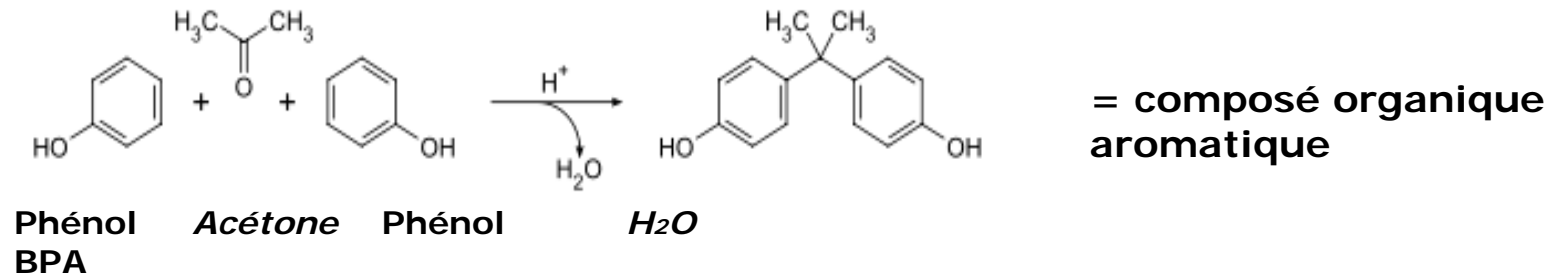
Affaire des biberons, faits en polycarbonates contenant du BPA (*traces détectées après chauffage au four à micro-ondes*)

Actuellement n'est plus autorisé dans les bouteilles des biberons, ni d'autres plastiques alimentaires

Préoccupations des scientifiques:

Reconnu comme perturbateur endocrinien oestrogénomimétique

Bisphénol A BPA



Perturbateur endocrinien à effet comportemental pouvant être lié à l'inhibition de la vasopressine et de l'ocytocine
(in utero : sur 4 générations de souris).

*1000x moindre que l'oestradiol,
mais très présent dans notre environnement.*

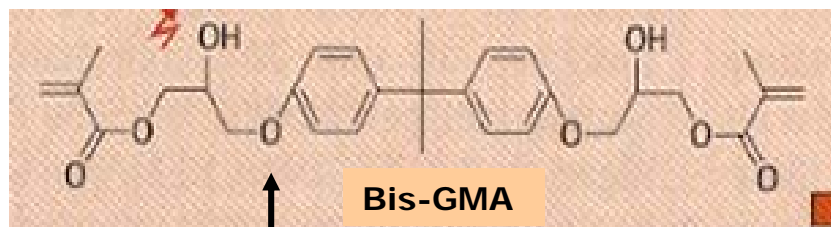
A part les biberons, sous forme de polymères tapissant certaines boîtes de conserves et cannettes
(principales sources d'exposition pour l'homme)

Bisphénol A BPA

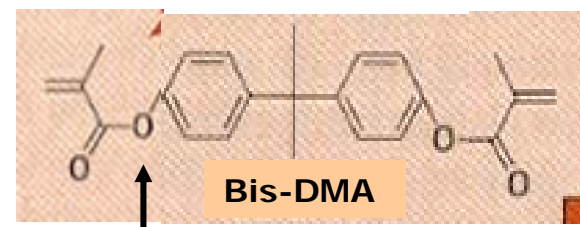
Au niveau des composites:

BPA flanqué à chacune de ses extrémités de fonctions type méthacrylates stables (→ Bis-GMA), qui empêchent son élution dans la salive (prof. Reichl, Munich, toxicologue et pharmacologue).

Pas le cas pour une autre molécule, le Bis-DMA, plus fluide, parfois comme produit de scellement des fissures, type Delton et autres (liaison avec le BPA plus faible, donc risque accru de relargage).



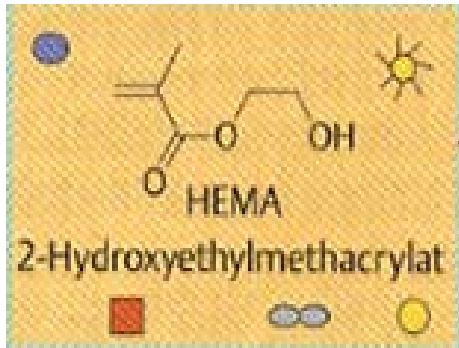
Liaison ETHER,
stable dans la salive



Liaison ESTER,
moins stable dans la salive

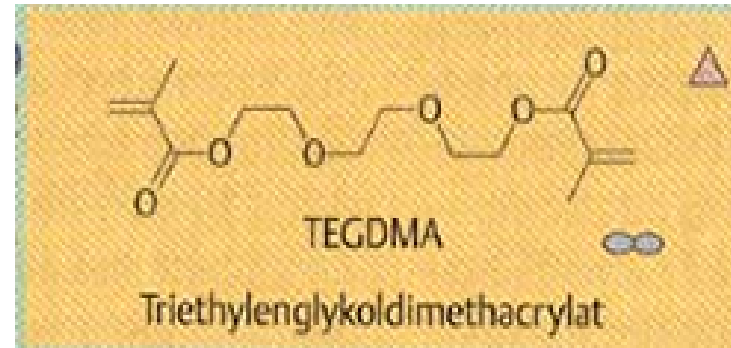
Co-monomères HEMA et TEGDMA

petites molécules à faible poids moléculaire, à potentialité toxique, relargables dans la salive, mais en très faible quantité mesurable.



Favorise collage sur dentine humide

Etudes sur les adhésifs



Diluant, car Bis-GMA visqueux

Etudes sur les composites

Saremco

Adhésif sans Hema ni Tegdma :

cmf prime and bond

(ELS duo cem pour scellement)

NB : Ciment de scellement sans Hema ni Tegdma : ELS cem

REICHL

Dégradation en triéthylène glycol

et acide méthacrylique.

Pathologies en rapport avec
les méthacrylates :

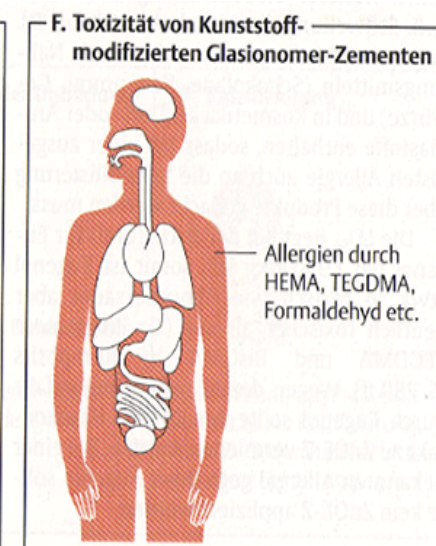
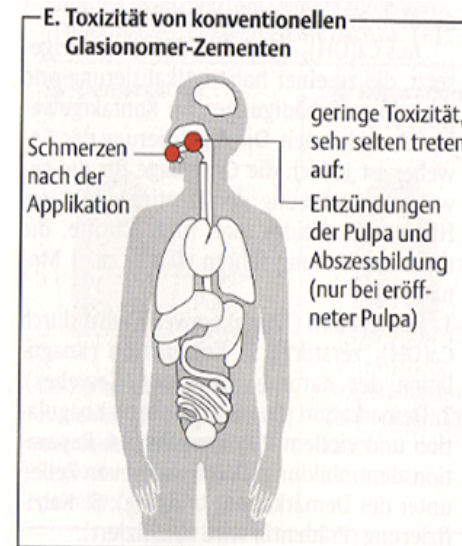
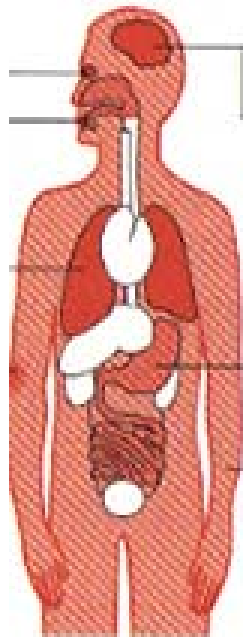
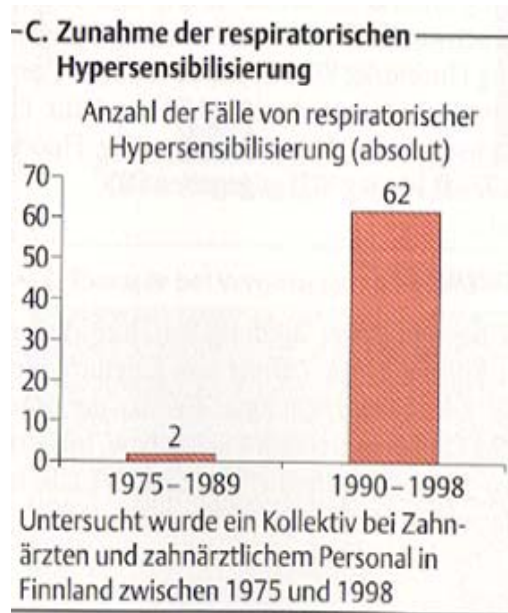
tendance à ↗

ELUTION

de composants de composites et d'adhésifs

*Solide dans solvant :
s'il libère des composants, il va les éluer.*

Pathologies dermatologiques, voire respiratoires (allergie).



Allergènes / Patch-tests (contact dermatitis)

Kanerva L. (FIN), 1993 Doods-Goosens A (BE), Arcachon 1995

- Il est préférable d'éviter de tester une série étendue d'acrylates et de méthacrylates, en raison des risques réels de sensibilisation.
- Détection à usage dentaire en diluant les produits à tester dans de la vaseline
- D'une manière générale :
 - un patient allergique aux acrylates ne présente pas de réaction croisée avec les méthacrylates.
Les méthacrylates sont considérés comme des allergènes moins importants que les acrylates
 - les patients allergiques aux méthacrylates présentent souvent des réactions croisées aux acrylates
 - attention aux pulpites attribuées à une irritation dentinaire, alors qu'il peut s'agir d'un phénomène allergique
 - précautions à prendre dans le cadre du cabinet (voir conclusions), en particulier en ouvrant et fermant les flacons d'adhésifs.

ELUTION : Quelques études

Absorption d'eau et dissolution

- 2005, Maria CATTANI, EMD-Genève.

Mesure de l'érosion de la surface de composites après 24h dans de l'eau à 37° C

Plus faible est l'absorption d'eau, plus faible est la dissolution (ELS : moins d'attaque)

Plus faible est l'élution, plus faible est le risque pour le patient.

Composants éluables (*backbone, co-monomères, photoinitiateurs, inhibiteurs*)

Dans eau/méthanol/éthanol *Bis-GMA / Udma, Tegdma / Hema, amphoroquinone Hydroquinone*

- La problématique n'est pas l'attaque du cpr, mais la libération de composants non totalement polymérisés. (65% monomères en polymères, donc 35% éluables !)
- Tegdma relargué (quantifiable) dans un milieu aqueux, sans Bis-GMA détecté
- Etudes de Reichl refaites aussi sur les adhésifs (détection d'Hema relargué).
- Note de 2005 (J.Dent.Res): Hema est un des agents de développement d'hypersensibilité sévère chez des patients déjà sensibles.
- Camphoroquinone dans Clear-fil SE-bond, autres dans Optibond et OneCoat, etc. , plutôt dans le méthanol.
- Globalement: Tegdma le plus relargué, Bis-GMA parfois en trace et BPA non détectable, sauf à partir de Bis-DMA, peu stable dans la salive complète. BPA : Taux marqué dans les premières heures et jours, puis stabilisation.

ELUTION : Quelques études de toxicité

Cytotoxicité et génotoxicité (pouvoir mutagène)

Cytotoxicité

Reichl : solutions connues sur fibroblastes humains.

→ D. XTT-Test mit Gingivazellen

Substanz	HEMA	TEGDMA	UDMA	Bis-GMA	HgCl ₂	H ₃ CHgCl
24h EC ₅₀ (mmol/l)	11,15 (±0,4)	3,63 (±0,2)	0, (±0,02)	0,08 (±0,009)	0,04 (±0,01)	0,015 (±0,001)
Relative Toxizität	1	3	111	139	279	743

EC₅₀ ist die effektive Konzentration, bei der die Farbstoffintensität um die Hälfte abnimmt (± SEM)

EC50 : plus la valeur est petite, plus l'indice de toxicité est grand.

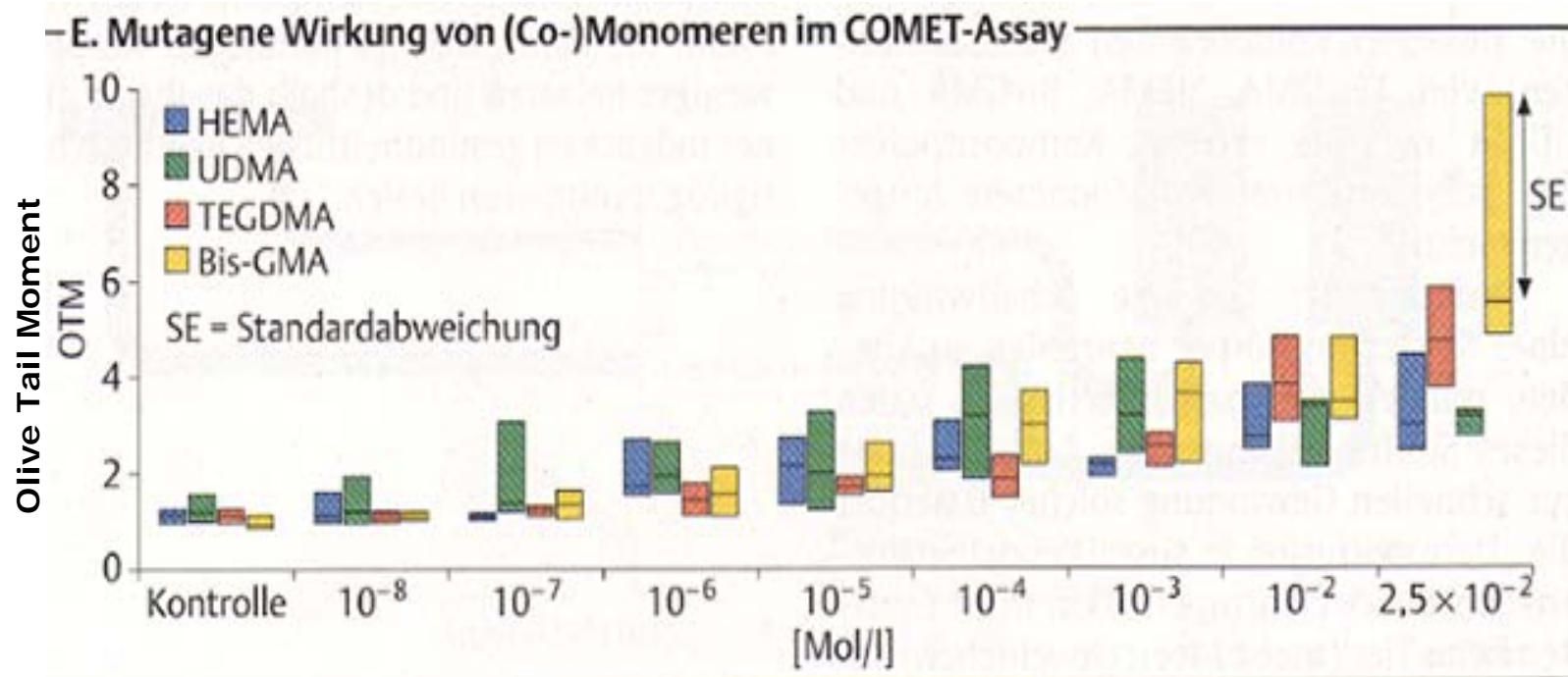
Il est peu probable que des substances éluées puissent atteindre des niveaux toxiquement dangereux.

Mais des phénomènes allergiques ou d'hypersensibilité peuvent se manifester.

ELUTION : Quelques études de toxicité

Cytotoxicité et génotoxicité (pouvoir mutagène)

Génotoxicité



Sur ADN de lymphocytes (une cellule suffit). Mesure de l'effet génotoxique sur la molécule d'ADN déroulée (donne une forme d'olive de surface proportionnelle à la toxicité).

SE = déviation standard.

Une valeur au-dessus de 3 signifie un effet mutagène.

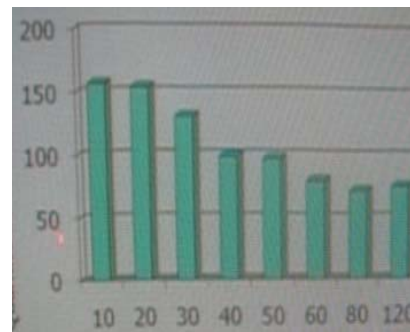
Effet mutagène pour Tegdma et Bis-GMA.

Relation avec la clinique

Libération de TEGDMA

- *Brésil (Sao Paulo, Fadini) - Italie (Milan, Cagetti) – 2006
- Disques de composite (Estelite Sigma) contenant du Tegdma, polymérisés à la lumière à différents temps.
- Les co-monomères qui n'ont pas réagi et libérés, ont été mesurés par HPLC (chromatographie liquide à haute pression) :
 - 3 premiers pics 10sec = 155 / 20sec = 150 / 30sec = 130
- Quantité de Tegdma libérée diminue au fur et à mesure de la durée de photopolymérisation :
 - 10sec = 155 / 20sec = 150 / 30sec = 130

Relation directe avec la clinique.



Conclusions I de la partie « chimique »

- Les produits doivent être d'une extrême pureté ... mais ils sont plus chers !

Enormes budgets publicitaires qui diminuent les fonds nécessaires à contrôler les produits, avec des fiches de sécurité souvent insuffisantes.

- Aux quantités élues mesurables, on ne peut affirmer catégoriquement un risque général pour la santé, sauf pour les patients hypersensibles et/ou allergiques.
- Privilégier les composites et adhésifs dentaires sans co-monomères à bas poids moléculaires, tels les TEGDMA et HEMA (menaces sur la santé)
- Backbone Bis-DMA (sealants) à éviter (relargage de BPA à toxicité reconnue)

Conclusions II de la partie « chimique »

Dans le cadre du cabinet :
base cf déposes d'amalgames

* Aération + Filtres *Prof. Reichl (air dans les cabinets dentaires)*

Particules métalliques
Hg-Cleaner

Particules fines (poussières)
Nikken Air Wellness Power5 Pro



Adhésifs
(volatils)



* Gants latex et PVC: acrylates et méthacrylates les traversent (plusieurs couches!). Voir 4H (safety 4A/S, Danemark), ou doigtiers sous les autres.
Pas pratique et cher.

Léo