



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 969**

21 Número de solicitud: 200802095

51 Int. Cl.:

**C04B 22/06** (2006.01)

**C04B 22/12** (2006.01)

**C04B 22/16** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **10.07.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2010**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**13.05.2010**

71 Solicitante/s: **Universitat Autònoma de Barcelona  
Edifici A - Campus Universitari, s/n  
08193 Bellaterra, Barcelona, ES  
The Research Foundation of State University of  
New York**

72 Inventor/es: **Campillo Funolet, Marc;  
Torrado Bonals, Anna;  
Valiente Malmagro, Manuel y  
Muñoz Viveros, Carlos A.**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Composiciones aceleradoras del tiempo de fraguado de cementos.**

57 Resumen:

Composiciones aceleradoras del tiempo de fraguado de cementos.

La invención se refiere a composiciones aceleradoras de tiempo de fraguado de cementos tipo Pórtland que comprende al menos dos de los siguientes compuestos: a)  $\text{CaCl}_2$ , b)  $\text{CaHPO}_4$ , c) Sílice, así como su uso en recubrimientos dentales.

ES 2 338 969 A1

# ES 2 338 969 A1

## DESCRIPCIÓN

Composiciones aceleradoras del tiempo de fraguado de cementos.

### 5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere en general a composiciones que comprenden aditivos para compuestos de cemento y en concreto se refiere a composiciones que comprenden aditivos acelerantes del tiempo de fraguado de los cementos.

### 10 Estado de la técnica

El MTA es un derivado del cemento Pórtland compuesto principalmente de silicato tricálcico, aluminio tricálcico, óxido tricálcico y óxido de silicato (Torabinejad M, Hong CU, McDonald F, Pitt Ford TR. "Physical and chemical properties of a new root-end filling material". J Endodont 1995; 21:349-53).

Debido a su alta biocompatibilidad y buena capacidad de sellado, el MTA se está utilizando ampliamente en odontología, como se describe en la patente americana US 5,769,638. En los últimos años, se han publicado diversos estudios que demuestran que el cemento MTA promueve la regeneración de tejido en contacto con la pulpa dental y del tejido fino periradicular, de tal manera que para muchos investigadores este material se ha convertido en el material odontológico ideal. Sin embargo el MTA presenta un alto periodo de fraguado, suponiendo su aplicación en odontología un problema ya que produce un malestar en el paciente.

### Descripción de la invención

La presente invención resuelve el problema anteriormente descrito ya que proporciona una composición que añadida a los cementos tipo Pórtland y MAT reduce considerablemente el tiempo de fraguado.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición aceleradora del tiempo de fraguado de cementos tipo Pórtland que comprende al menos dos de los siguientes compuestos:

- $\text{CaCl}_2$
- $\text{CaHPO}_4$
- sílice.

En la presente invención cuando nos referimos a sílice, nos referimos a cualquier forma de dióxido de silicio, en particular nos referimos a cualquier forma de dióxido de silicio amorfo y más en particular nos referimos a cualquier forma de dióxido de silicio pirógeno hidrofóbico.

En un aspecto particular, la composición de la presente invención comprende  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CaHPO}_4$ ;

En otro aspecto particular, la composición de la presente invención comprende  $\text{CaCl}_2$  y sílice;

En otro aspecto particular, la composición de la presente invención comprende  $\text{CaHPO}_4$  y sílice.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención comprende un máximo en peso de:

- 20% de  $\text{CaCl}_2$  referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de  $\text{CaCl}_2$  es del 12% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de  $\text{CaCl}_2$  es del 9% referido a la cantidad total de cemento,
- 20% de  $\text{CaHPO}_4$  referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de  $\text{CaHPO}_4$  es del 14% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de  $\text{CaHPO}_4$  es del 10% referido a la cantidad total de cemento.

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención comprende un máximo en peso de:

- 20% de  $\text{CaCl}_2$  referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de  $\text{CaCl}_2$  es del 12% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de  $\text{CaCl}_2$  es del 9% referido a la cantidad total de cemento,
- 10% de sílice referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de sílice es del 3% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de sílice es del 2% referido a la cantidad total de cemento.

## ES 2 338 969 A1

En un aspecto más particular, la composición de la presente invención comprende un máximo en peso de:

- 20% de  $\text{CaHPO}_4$  referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de  $\text{CaHPO}_4$  es del 14% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de  $\text{CaHPO}_4$  es del 10% referido a la cantidad total de cemento.
- 10% de sílice referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de sílice es del 3% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de sílice es del 2% referido a la cantidad total de cemento.

En un aspecto particular, el sílice de la composición de la presente invención es US202.

En un aspecto particular de la presente invención, los compuestos que forman parte de la composición aceleradora del tiempo de fraguado, se encuentran en forma de polvo.

En otro aspecto particular de la invención, los compuestos que forman parte de la composición aceleradora del tiempo de fraguado, se encuentran en forma de solución acuosa.

En otro aspecto particular de la invención, los compuestos que forman parte de la composición aceleradora del tiempo de fraguado, se encuentran en forma de suspensión acuosa.

Cuando en la presente invención nos referimos a cemento tipo Pórtland, nos referimos a un cemento de material hidráulico basado en silicato tricálcico y silicato dicálcico, además de otros componentes, como sales de bario, aluminato cálcico, óxidos de magnesio, etc.

En un aspecto particular de la presente invención, el cemento tipo Pórtland es el cemento MTA.

En la presente invención por aceleración del tiempo de fraguado, nos referimos a una disminución en el tiempo de fraguado de cada cemento respecto de su tiempo de fraguado original. Particularmente nos referimos a un tiempo inicial de fraguado menor de 34 minutos y a un tiempo final de fraguado menor de 200 minutos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de una composición como se describe anteriormente en recubrimientos dentales.

### Descripción detallada de la invención

Para llevar a cabo la presente invención se utilizó un cemento Pórtland (Conesland bricolaje, Agroquímica del Valles S.A., España), que presenta el mismo tiempo de fraguado que MTA, en lugar de MTA para reducir los costes del procedimiento de prueba. La composición es la misma en ambos cementos con la única diferencia radica en que el MTA es sometido a un proceso de esterilización.

Los aditivos sometidos a prueba fueron:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Panreac S.A., España),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Panreac S.A., España), y dos silicatos: TS530 (dióxido de silicio pirógeno) (Degusta Iberia S.A.) y US202 (sílice pirógeno hidrofóbico) (Degusta Iberia S.A.).

Se realizó un diseño  $2^4$  factorial completo de dos niveles experimental. Se prepararon las muestras pesando los aditivos sólidos y el cemento Pórtland y mezclando durante 60 minutos en un mezclador rotatorio, con el fin de conseguir una distribución homogénea de los componentes de la mezcla. El tratamiento de los datos y el modelado del sistema se realizaron usando el software Modde 5.0 (Umetrics).

Se mezclaron las muestras con agua usando una razón polvo:líquido de 3:1 y se evaluaron tanto los tiempos de fraguado inicial como final usando las agujas Gillmore.

El valor que se utilizó en el estudio del diseño experimental fue el promedio de tres mediciones reproducidas

La tabla 1 muestra las composiciones de las muestras estudiadas (% en peso de cada aditivo respecto al cemento) y los valores determinados para los tiempos de fraguado inicial y final.

% composición de la muestra respecto al cemento					Tiempo de fraguado	
Cemento (g)	%CaCl2	%US202	%TS530	%CaHPO4	inicial (min)	final (min)
3	0,00%	0	0	0	37	166

## ES 2 338 969 A1

	3,3687	9,03%	0,00%	0,00%	0,00%	19	82
	3,0663	0,00%	2,94%	0,00%	0,00%	39	195
5	3,0032	10,16%	2,54%	0,00%	0,00%	9	50
	3,0147	0,00%	0,00%	2,54%	0,00%	29	176
	3,1792	9,74%	0,00%	2,66%	0,00%	12	69
10	3,1066	0,00%	2,61%	2,53%	0,00%	42	114
	3,0315	10,05%	2,70%	2,50%	0,00%	105	310
	3,0682	0,00%	0,00%	0,00%	9,80%	35	119
15	3,0795	9,85%	0,00%	0,00%	12,81%	13	57
	3,1203	0,00%	2,45%	0,00%	11,61%	40	97
	3,1813	9,63%	2,47%	0,00%	10,08%	4	10
20	3,1232	0,00%	0,00%	2,48%	10,03%	32	113
	3,0126	10,55%	0,00%	2,61%	10,18%	16	77
	3,2117	0,00%	2,66%	2,54%	9,76%	26	98
25	3,1371	10,38%	2,70%	2,66%	9,91%	14	64
	3,1936	4,99%	1,23%	1,24%	5,48%	51	90
	3,1113	4,90%	1,18%	1,52%	7,77%	52	98
30	3,18	4,92%	2,66%	1,28%	5,09%	52	87

Los valores del tiempo de fraguado descendieron en algunas de las composiciones estudiadas. El tiempo de fraguado inicial comprendió valores de entre 4 y 105 minutos y el tiempo de fraguado final varió desde 10 hasta 310 min.

El tiempo de fraguado para la muestra con  $\text{CaCl}_2$  y ambos aditivos de silicato, fue el más alto, esto se pudo deber a que esta muestra requirió algo más de agua que la razón de polvo:agua normal. Los datos de esta muestra fueron excluidos.

Los datos demostraron el efecto acelerante del  $\text{CaCl}_2$  sobre el tiempo de fraguado, teniendo una influencia importante tanto en el tiempo de fraguado inicial como en el final.

El  $\text{CaHPO}_4$  al igual que el  $\text{CaCl}_2$  tiene un efecto acelerante del tiempo de fraguado, pero afectó principalmente al tiempo de fraguado final, los dos aniones correspondientes influyen en las diferentes reacciones del proceso de fraguado.

Los silicatos sometidos a prueba, por sí solos no tienen efectos directos sobre el tiempo de fraguado, pero cuando se encuentran en presencia del  $\text{CaCl}_2$  y/o del  $\text{CaHPO}_4$  se produce un sinergismo que hace que el proceso sea más rápido que cuando actúan por sí solos tanto el  $\text{CaCl}_2$  como el  $\text{CaHPO}_4$ .

# ES 2 338 969 A1

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición aceleradora del tiempo de fraguado de cementos tipo Pórtland que comprende al menos dos de los siguientes compuestos:
- $\text{CaCl}_2$
  - $\text{CaHPO}_4$
  - 10 - Sílice
2. Composición según la reivindicación 1 donde la composición comprende un máximo en peso de:
- 15 - 20% de  $\text{CaCl}_2$  referido a la cantidad total de cemento,
  - 20% de  $\text{CaHPO}_4$  referido a la cantidad total de cemento,
  - 10% en peso de sílice referido a la cantidad total de cemento.
- 20 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la composición comprende un máximo en peso de:
- 25 - 12% de  $\text{CaCl}_2$  referido a la cantidad total de cemento,
  - 14% de  $\text{CaHPO}_4$  referido a la cantidad total de cemento,
  - 3% de sílice referido a la cantidad total de cemento.
- 30 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición comprende:
- 9% en peso de  $\text{CaCl}_2$  referido a la cantidad total de cemento,
  - 10% en peso de  $\text{CaHPO}_4$  referido a la cantidad total de cemento,
  - 35 - 2% en peso de sílice referido a la cantidad total de cemento.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sílice es US202.
- 40 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición se encuentra en forma de polvo.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde la composición se encuentra en forma de solución acuosa.
- 45 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde la composición se encuentra en forma en forma de suspensión acuosa.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el cemento tipo Pórtland es MTA.
- 50 10. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en recubrimientos dentales.

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 338 969

② Nº de solicitud: 200802095

③ Fecha de presentación de la solicitud: **10.07.2008**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2786175 A (RHODIA CHIMIE) 26.05.2000, página 4, líneas 21-31; reivindicación 6.	1-10
A	US 4298392 A (ISSELMANN) 03.11.1981, ejemplos 2,3.	1-10
A	WO 2007026936 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT) 08.03.2007, reivindicaciones 4,5,8.	1-10

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

29.04.2010

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B 22/06** (2006.01)

**C04B 22/12** (2006.01)

**C04B 22/16** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.04.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.



**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FR 2786175 A	26-05-2000
D02	US 4298392 A	03-11-1981
D03	WO 2007026936 A1	08-03-2007

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a una composición aceleradora del tiempo de fraguado de cemento tipo Portland que comprende al menos dos de los compuestos  $\text{CaCl}_2$ , fosfato y sílice. Se reivindican diversas proporciones de estos elementos en forma de polvo, solución o suspensión acuosa y su uso en recubrimientos dentales.

Los documentos D01, D02 y D03 se refieren a composiciones para acelerar el fraguado de cementos que incluyen alguno de los componentes de la composición de la solicitud. Ninguno de estos documentos recoge dos o tres de los componentes de la composición de la solicitud. Se considera que estos documentos reflejan el estado de la técnica sin anticipar la solicitud, la cual cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva.