



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 321**

21 Número de solicitud: 200901292

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: **21.05.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **03.02.2011**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
03.02.2011

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

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

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 Portland que comprende al menos dos de los siguientes compuestos: a) CaCl_2 , b) Fosfato, c) Sílice; así como su uso en recubrimientos dentales.

ES 2 351 321 A1

ES 2 351 321 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 perirradicular, 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:

- CaCl_2
- Fosfato
- 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 la presente invención, cuando nos referimos a fosfato nos referimos a cualquier sal del ácido fosfórico.

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición que comprende CaHPO_4 como fosfato.

En un aspecto particular, la composición de la presente invención comprende CaCl_2 y CaHPO_4 ;

En otro aspecto particular, la composición de la presente invención comprende CaCl_2 y sílice;

En otro aspecto particular, la composición de la presente invención comprende CaHPO_4 y sílice.

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

- 20% de CaCl_2 referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de CaCl_2 es del 12% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de CaCl_2 es del 9% referido a la cantidad total de cemento,
- 20% de CaHPO_4 referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de CaHPO_4 es del 14% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de 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 CaCl_2 referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de CaCl_2 es del 12% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de CaCl_2 es del 9% referido a la cantidad total de cemento,

ES 2 351 321 A1

- 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.

5

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

10

- 20% de CaHPO_4 referido a la cantidad total de cemento, más en particular el máximo de CaHPO_4 es del 14% referido a la cantidad total de cemento, más particularmente el máximo de 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.

15

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

20

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.

25

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.

30

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.

35

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.

40

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

Ejemplo 1

45

Para llevar a cabo la presente invención se utilizó un cemento Pórtland (Conesland bricolaje, Agroquímica del Vallès 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.

50

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.).

55

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).

60

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.

65

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.

ES 2 351 321 A1

% composición de la muestra respecto al cemento					Tiempo de fraguado	
Cemento (g)	%CaCl ₂	%US202	%TS530	%CaHPO ₄	inicial (min)	final (min)
3	0,00%	0	0	0	37	166
3,3687	9,03%	0,00%	0,00%	0,00%	19	82
3,0663	0,00%	2,94%	0,00%	0,00%	39	195
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
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
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
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
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
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 CaCl₂ 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 ragua normal. Los datos de esta muestra fueron excluidos.

Los datos demostraron el efecto acelerante del CaCl₂ sobre el tiempo de fraguado, teniendo una influencia importante tanto en el tiempo de fraguado inicial como en el final.

El CaHPO₄ al igual que el CaCl₂ 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 CaCl₂ y/o del CaHPO₄ se produce un sinergismo que hace que el proceso sea más rápido que cuando actúan por sí solos tanto el CaCl₂ como el CaHPO₄.

Ejemplo 2

Este estudio pretende evaluar y optimizar el tiempo de fraguado y las propiedades físicas de un cemento dental basado en cemento Pórtland (MTA) y de un cemento tipo Pórtland tradicional.

ES 2 351 321 A1

Los siguientes cementos fueron utilizados para el estudio:

1) Pro Root MTA (Dentsply - Tulsa Dental, Tulsa (OK), lot: 01081581, 05003088).

2) Cemento gris Conesland (Agroquímica del Valles, St Quirze del Valles, Spain).

Tiempo de fraguado

Para cada cemento, se prepararon 7 muestras de 1 g y se mezclaron con los compuestos correspondientes para obtener las distintas composiciones del estudio, que se detallan en la Tabla 1. Las muestras preparadas se mezclaron con agua en una proporción polvo:líquido de 3:1. Uno o dos anillos de Teflón de aproximadamente 4.8 mm de altura, 11.1 mm de diámetro externo y 9.5 mm de diámetro interno se rellenaron con las mezclas de cemento y se prensaron ligeramente con porta muestras de vidrio. El tiempo de fraguado se midió utilizando el método de las agujas de Gillmore.

TABLA 1

Composiciones aceleradoras. Porcentajes respecto al peso de cemento

Composición	CaCl ₂	Fosfato	Silicato
A	0 %	0 %	0 %
B	10 %	CaHPO ₄ - 10 %	US202 - 2.5 %
C	20 %	CaHPO ₄ - 20 %	US202 - 10 %
D	20 %	CaHPO ₄ - 20 %	0 %
E	20 %	0 %	US202 - 10 %
F	0 %	CaHPO ₄ - 20 %	US202 - 10 %
H	10 %	Na ₂ HPO ₄ - 10 %	US202 - 2.5 %
J	10 %	CaHPO ₄ - 10 %	EG50 - 2.5 %
K	10 %	HA - 10 %	US202 - 2.5 %
L	10 %	HA - 10 %	EG50 - 2.5 %

pH de fraguado

Para cada cemento, 9 muestras de 0.3 g se mezclaron con los compuestos correspondientes para obtener tres replicados de las composiciones A, B y K. Las muestras de polvo se mezclaron con 3 ml de agua para evitar que endurecieran durante la medición y las suspensiones obtenidas se mantuvieron en agitación. El pH de cada suspensión se midió después de 5 minutos de agitación.

Resistencia a la compresión

Para cada cemento, seis muestras de 1 g se prepararon y mezclaron con los correspondientes compuestos para obtener cada una de las composiciones mostradas en la Tabla 1. Las muestras se mezclaron con agua con una proporción de polvo:líquido 3:1. Cinco moldes cilíndricos de Teflón de 6 mm de altura y 3mm de diámetro interno se rellenaron con cada mezcla. Entre 3 y 5 minutos después de empezar a mezclar el polvo y el agua, los moldes se sumergieron en agua a 37C. Una hora después de la mezcla con agua, las superficies de los especímenes se pulieron en un papel de SiC de *grit* 240. A continuación, los especímenes se sacaron de los moldes y se mantuvieron en agua a 37C hasta el momento de probarlos.

Veinticuatro horas después de la mezcla del cemento con agua, los especímenes se probaron en modo de resistencia a la compresión a 1 mm/min. Los valores de fuerza se registraron y la resistencia a la compresión en MPa se calculó a partir de los valores obtenidos.

ES 2 351 321 A1

Las formulaciones C, D, E y F no se pudieron mezclar con el agua en la proporción polvo:líquido 3:1 establecida. Después de agitar las muestras durante 5 minutos, el polvo aun no estaba mojado y no se incorporó en el agua. Estas muestras se descartaron para los dos cementos estudiados.

5 También se observó que las muestras que contenían el silicato US202 eran bastante más difíciles de mezclar que el cemento original, mientras que las muestras preparadas con EG50 se mezclaban muy fácilmente y se obtenía una pasta homogénea rápidamente.

10 *Tiempo de fraguado*

Como se muestra en la Tabla 2, la mayoría de las formulaciones probadas mejoraron el tiempo de fraguado final del MTA y todas excepto la formulación H mejoraron el tiempo del cemento Pórtland tradicional.

15

TABLA 2

Valores medios de tiempo de fraguado

20

Portland cemento: tiempo de fraguado(min)											
A		B		H		J		K		L	
Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin
al	al	al	al	al	al	al	al	al	al	al	al
17	100	27	83	12	215	28.5	53	28	60. 5	26	38
MTA: tiempo de fraguado (min)											
A		B		H		J		K		L	
Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin	Inici	Fin
al	al	al	al	al	al	al	al	al	al	al	al
30	81	12	51	33	67	12	29	11	33	7	18

45

pH de fraguado

Los aditivos probados hicieron disminuir ligeramente el pH de fraguado del MTA, mientras que no alteraban el pH del cemento Pórtland tradicional. La Figura 1 muestra los valores de pH obtenidos para una de las composiciones probadas.

50

Resistencia a la compresión

55 Un mínimo de uno o dos especímenes de cada grupo fueron probados con pequeños defectos o no pudieron probarse debido a la desintegración parcial en agua o a la presencia de grandes defectos en las paredes.

Los valores de las medianas de resistencia a la compresión se resumen en la Tabla 3. La composición H produjo una cierta debilitación en los dos cementos mientras que el resto de composiciones aumentaron la resistencia a la compresión.

60

65

ES 2 351 321 A1

TABLA 3

Medianas de los valores de resistencia a la compresión

Portland cement compressive strength (MPa)					
A	B	H	J	K	L
4.5	5.1	2.8	11.3	5.6	14.0
MTA compressive strength (MPa)					
A	B	H	J	K	L
1.4	5.0	0.2	6.9	7.8	15.6

Descripción de las figuras

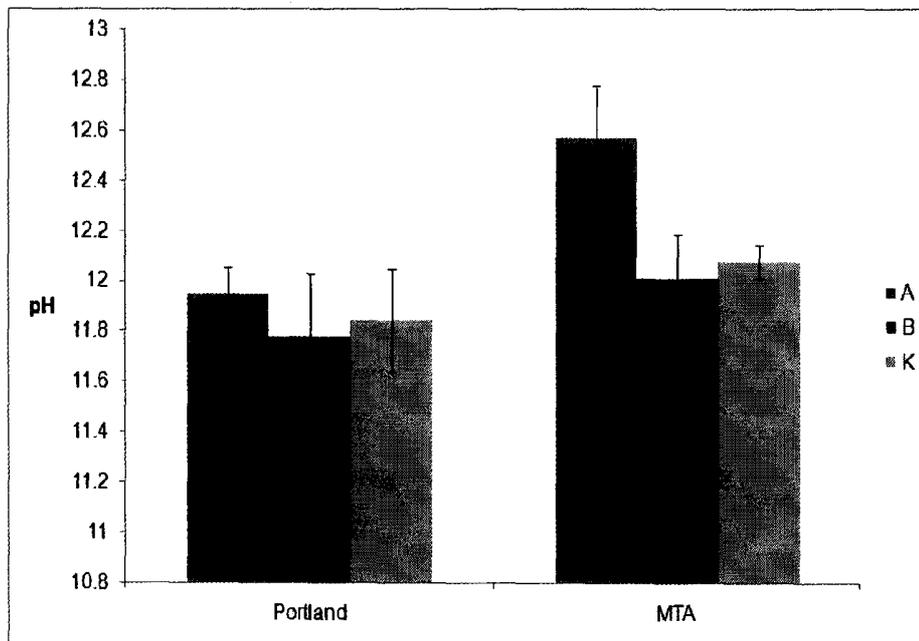
Figura 1 Valores medios de pH a los 5 minutos de fraguado según las composiciones del Ejemplo 2.

ES 2 351 321 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición aceleradora del tiempo de fraguado de cementos tipo Pórtland que comprende al menos dos de los siguientes compuestos:
- CaCl_2
 - Fosfato
 - 10 - Sílice.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el fosfato es CaHPO_4 .
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 donde la composición comprende un máximo en peso de:
- 20% de CaCl_2 referido a la cantidad total de cemento,
 - 20 - 20% de CaHPO_4 referido a la cantidad total de cemento,
 - 10% en peso de sílice referido a la cantidad total de cemento.
- 25 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la composición comprende un máximo en peso de:
- 12% de CaCl_2 referido a la cantidad total de cemento,
 - 30 - 14% de CaHPO_4 referido a la cantidad total de cemento,
 - 3% de sílice referido a la cantidad total de cemento.
- 35 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición comprende:
- 9% en peso de CaCl_2 referido a la cantidad total de cemento,
 - 10% en peso de CaHPO_4 referido a la cantidad total de cemento,
 - 40 - 2% en peso de sílice referido a la cantidad total de cemento.
- 45 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sílice es US202.
- 45 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición se encuentra en forma de polvo.
- 50 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde la composición se encuentra en forma de solución acuosa.
- 55 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde la composición se encuentra en forma en forma de suspensión acuosa.
- 55 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el cemento tipo Pórtland es MTA.
- 60 11. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en recubrimientos dentales.
- 65

Fig 1





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200901292

22 Fecha de presentación de la solicitud: 21.05.2009

32 Fecha de prioridad: 00-00-0000
00-00-0000
00-00-0000

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

51 Int. Cl.: Ver hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2786175 A (RHODIA CHIMIE) 26.05.2000, página 4, líneas 21-31; reivindicación 6	1-11
A	US 4298392 A (ISSELMANN) 03.11.1981, ejemplos 2 y 3	1-11
A	WO 2007026936 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT) 08.03.2007, reivindicaciones 4, 5 y 8	1-11

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

31.05.2010

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/4

CLASIFICACIÓN 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: 31.05.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SÍ
	Reivindicaciones _____	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SÍ
	Reivindicaciones _____	NO

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 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.

El documento D01 se refiere a suspensiones acuosas de sulfato de aluminio como acelerador del fraguado de un cemento hidráulico. En página 4 líneas 25-29 se menciona el uso de sílice como componente de la composición.

El documento D02 se refiere a un acelerador del fraguado de cementos. En los ejemplos 2 y 3 se menciona el cloruro de calcio como componente del mismo.

El documento D03 se refiere a una composición con un dispersante para un endurecimiento ultra-rápido de una composición de cemento. En la reivindicación 4 se recoge la sílice como componente de la misma.

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.