

PATENTE DE INVENCION

13.182.

132446/A

CONCEDIDA 18 MAYO 1976

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MATERIALES LAMINARES  
ENDURECIBLES CON AGUA.

REF. CL. A 61L

*Solicitante:* NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION, entidad  
británica, residente en 66-74 Victoria Street,  
Londres S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento  
para preparar materiales laminares endurecibles y, más par-  
ticularmente, para preparar materiales laminares que endu-  
recen tras contacto con el agua. Los materiales laminares  
endurecibles con agua tienen varias aplicaciones, por ejem-

5 plo, en cirugía ortopédica se utilizan ampliamente como mate-  
riales de entablillado. Tradicionalmente, se remojan en agua  
vendajes que comprenden escayola y a continuación se aplican  
al miembro afectado. La escayola endurece en el espacio de unos  
10 minutos para formar un alojamiento rígido. Aunque las escayolas  
son adecuadas para ciertas aplicaciones, son sin embargo pesa-  
das, no resistentes al agua de un modo total y parcialmente  
opacas a los rayos X. En adición, la escayola requiere normal-  
mente por lo menos 24 horas para desarrollar su máxima resis-  
tencia, pudiéndose considerar este tiempo bastante largo en  
ambientes de elevada humedad. En el caso de que la escayola  
se consolide mientras se encuentra en estado "verde", es decir  
antes de que alcance su máxima resistencia, es capaz de desla-  
minarse, conduciendo a una rotura incipiente de la escayola.  
15 En ciertas aplicaciones, estas desventajas son muy serias y,  
por esta razón, se han realizado bastantes intentos para en-  
contrar una solución alternativa para la escayola. Por ejemplo,  
se ha sugerido el empleo de un sistema de resina polimerizable  
que se polimeriza por luz ultravioleta. Sin embargo, ésto re-  
20 quiere el empleo de técnicas especializadas y, naturalmente,  
implica el costo de una fuente adecuada de luz ultravioleta.  
Para muchas aplicaciones quirúrgicas, existe la necesidad de  
un material de entablillado que sea de utilización simple, en-  
durezca a temperatura ambiente sin el desprendimiento de canti-  
25 dades sustanciales de agua, tenga una elevada resistencia en  
verde, desarrolle su máxima resistencia tan rápidamente como  
sea posible, que sea no tóxico, resistente al calor y al agua  
fría y transparente a los rayos X.

30 En los últimos años, se han desarrollado una gama de  
cementos dentales, conocidos como cementos de poli(carboxilato)

habiéndose descrito y reivindicado éstos en las Patentes británicas Nos. 1.139.430 y 1.316.129. Estos materiales comprenden normalmente un polvo ión-lixiviable y una solución acuosa de un poli(ácido carboxílico) que cuando se mezclan entre sí forman un cemento de gran resistencia mecánica y resistencia al agua.

La presente invención proporciona un material laminar endurecible con agua, en el cual la reacción de endurecimiento implica la formación de un cemento poli(carboxilato).

Según la presente invención, un material laminar endurecible con agua comprende una tela flexible que tiene, depositada sobre la misma, un poli(ácido carboxílico) soluble en agua, o un precursor del mismo, y un material particulado, inorgánico, ión-lixiviable.

El término "laminar" se utiliza en el sentido de un cuerpo cuya anchura es grande en comparación con su espesor. La tela flexible puede ser tejida, un género no tejido, moldeada o extruída. Es preferible que la tela sea permeable con el fin de facilitar la deposición, sobre la misma, del poli(ácido carboxílico) soluble en agua, o precursor del mismo, y material particulado, inorgánico, ión-lixiviable. Para aplicaciones quirúrgicas, una tela permeable tiene la ventaja adicional de que puede permitir el acceso de aire al miembro entablillado. Más preferiblemente, la tela tiene una estructura porosa y, en el caso de géneros tejidos o no tejidos, la porosidad de la tela puede ser acondicionada por el método de fabricación, de modo que esta característica particular puede ser predeterminada para acomodarse a cualquier necesidad especial.

La tela flexible puede comprender un material polimérico, orgánico, natural o sintético, y particularmente un mate-

su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 55.471/73 de 29 de noviembre de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MATERIALES LAMINARES ENDURECIBLES CON AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento para preparar materiales laminares endurecibles con agua, caracterizado porque comprende depositar, sobre una tela flexible, un poli(ácido carboxílico) soluble en agua, o un precursor del mismo, y un material particulado inorgánico, ión-lixiviable.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la tela flexible tiene una estructura porosa.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la tela flexible comprende un material fibroso celulósico.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poli(ácido carboxílico) es un homopolímero o copolímero de ácido acrílico.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el precursor es un poli(anhídrido de ácido carboxílico).

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo, tiene un peso molecular promedio de 10.000 a 100.000.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

El poli(anhidrido de ácido carboxílico) puede ser un homopolí-  
mero de un anhidrido de ácido carboxílico insaturado, o un co-  
polímero con un monómero vinílico, y particularmente un monó-  
mero de hidrocarburo vinílico. Pueden obtenerse resultados par-  
5 ticularmente buenos empleando homopolímeros de anhidrido maléi-  
co y copolímeros del mismo con etileno, propeno, buteno y  
estireno.

El poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo es  
con preferencia lineal, si bien se pueden emplear polímeros  
10 ramificados, y con preferencia tiene un peso molecular prome-  
dio de 1.000 a 1.000.000 y más preferiblemente de 10.000 a  
100.000. En esta memoria, el peso molecular promedio se define  
como el medido por cromatografía de permeación de gel.

El poli(ácido carboxílico) se encuentra preferible-  
15 mente en una forma particulada fina y más preferiblemente con  
un grado de finura tal que pase a través de un tamíz de malla  
británica 150.

El material particulado, inorgánico, ión-lixiviable  
puede comprender, por ejemplo, un óxido de metal di o poliva-  
20 lente, preferiblemente uno que ha sido desactivado, por ejemplo  
mediante tratamiento térmico como se describe en la Patente  
británica No. 1.139.430, o revistiendo parcialmente la super-  
ficie de las partículas de óxido metálico con un ácido orgáni-  
co, tal como ácido esteárico, como se describe en la solicitud  
25 de Patente Británica No. 40.846/74. Un óxido de metal preferi-  
do es el óxido de zinc, al cual se puede añadir hasta un 10 %  
en peso aproximadamente de otros óxidos metálicos, tal como,  
por ejemplo, óxido de magnesio. El óxido de metal di- ó poli-  
valente se puede reemplazar, si se desea, por una sal del me-  
30 tal di- o polivalente con un ácido débil, siendo capaz el ácido

débil de una reacción de intercambio con el poli(ácido carboxílico) empleado, por ejemplo el óxido de zinc se puede reemplazar total o parcialmente por borato de zinc. Alternativamente, el material particulado inorgánico, ión-lixiviable, puede comprender un óxido fundido preparado por calentamiento de una mezcla de óxidos simples a la temperatura de fusión o un cristal de óxido, por ejemplo un cristal que comprende óxido de calcio o sodio con alúmina y sílice. Los materiales inorgánicos, ión-lixiviables, preferidos, útiles en la presente invención, son los cristales de aluminosilicato, en donde la relación en peso de óxidos ácidos a óxidos básicos del cristal, es tal que el cristal reaccionará con un poli(ácido carboxílico) en presencia de agua, para producir un cemento de poli(carboxilato). Se ha encontrado que la velocidad de reacción incrementa a medida que lo hace la basicidad del cristal de aluminosilicato y, por lo tanto, la relación de los óxidos en la composición del cristal se puede elegir con el fin de permitir un tiempo de trabajo adecuado para conformar el material laminar endurecible con agua a una configuración deseada antes de que endurezca. Para muchas aplicaciones es preferible emplear un tiempo de trabajo de unos 5 minutos o menos y entonces fijar el tiempo de endurecimiento más corto posible en el cual endurezca el material laminar y alcance una rigidez y resistencia mecánica apreciables. Cristales de aluminosilicato adecuados se pueden preparar, por ejemplo, fusionando mezclas de alúmina, sílice y óxido de calcio en las proporciones adecuadas, conjuntamente con, si es necesario, hasta 30 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un fundente que puede ser un fluoruro, un borato, un fosfato o un carbonato. En la solicitud de Patente británica No. 46.022/74 se describen muchos cristales

5  
10  
15  
20  
25  
30

de aluminosilicato adecuados. Más preferiblemente, sin embargo, el material particulado inorgánico, ión-lixiviable, comprende un cristal de fluoraluminosilicato, por ejemplo como se describe y reivindica en la Patente británica No. 1.316.129, en donde la relación en peso de sílice a alúmina es de 1,5 a 2 y la relación en peso de fluor a alúmina es de 0,6 a 2,5 o en donde la relación en peso de sílice a alúmina es de 0,5 a 1,5 y la relación en peso de fluor a alúmina es de 0,25 a 2. Los cristales de fluoraluminosilicato se pueden preparar fundiendo mezclas de sílice, alúmina, oriolita y fluorita, en las proporciones adecuadas, a una temperatura superior a 950°C. En la citada patente británica se describen métodos adecuados para preparar los cristales.

El grado de finura del material particulado inorgánico, ión-lixiviable, deberá ser preferiblemente tal que cuando el material laminar endurecible con agua se ponga en contacto con agua, endurezca a la forma deseada dentro de un periodo aceptable. Preferiblemente, el grado de finura del material particulado, inorgánico, ión-lixiviable, es tal que pasará a través de un tamiz de malla británica 110 y más preferiblemente a través de un tamiz de malla británica 350. Cuando el material inorgánico ión-lixiviable comprende un cristal de aluminosilicato, éste se puede utilizar en forma de fibras de vidrio si así se desea.

En un método preferido para preparar los materiales laminares endurecibles con agua de la invención, el material particulado, inorgánico, ión-lixiviable, se enlecha en una dispersión o solución del poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo en un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo metiletilcetona, ciclohexanona o dicloruro de metileno. La tela flexible

se impregna entonces con la lechada mediante una técnica de revestimiento y se elimina el disolvente orgánico, por ejemplo por evaporación. La cantidad de lechada depositada sobre la tela flexible puede variar dentro de amplios límites, pero preferiblemente el material particulado, inorgánico, ión-lixiviable, depositado y el poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo, comprenden del 5 al 95 % en peso aproximadamente, con preferencia del 60 al 90 % en peso, del peso total del material laminar endurecible con agua. El ácido y el material particulado, inorgánico, ión-lixiviable, están presentes con preferencia en una relación de 1 a 100 partes en peso de material particulado inorgánico, ión-lixiviable, por cada 10 partes en peso del poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo.

Preferiblemente, la lechada comprende un aglutinante para facilitar la adherencia del material particulado inorgánico, ión-lixiviable, a la tela flexible. Aglutinantes adecuados incluyen alcohol polivinílico, acetato de polivinilo y acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado. Normalmente solo se requieren pequeñas cantidades del aglutinante, por ejemplo de hasta un 5 % en peso aproximadamente, basado en el peso combinado del ácido y material inorgánico, y preferiblemente de 0,1 a 1 %.

El material laminar endurecible con agua puede comprender otros componentes, por ejemplo cargas particuladas químicamente no reactivas, como se describen en la solicitud de Patente británica No. 46.270/74, para eliminar eficazmente cualquier ligera contracción que pueda tener lugar tras el endurecimiento del material laminar endurecible. Igualmente, con frecuencia es ventajoso añadir un agente de quelación soluble en agua, tal como ácido tartárico, como se describe y reivindi-

ca en la solicitud de Patente británica No. 17.880/72, al material laminar endurecible con agua, ya que se ha encontrado que se disminuye el tiempo de endurecimiento de los cementos poli(carboxilato) y se incrementa la resistencia del cemento fraguado.

En ambientes de baja humedad, los cementos de poli(carboxilato) tienden a perder agua, pudiendo tener ésto un ligero efecto detrimental sobre la resistencia del material laminar endurecido. Este efecto se puede resolver sustancialmente incluyendo en la lechada, que se ha de aplicar a la tela flexible, un polímero insoluble en agua. Dicho polímero puede estar, por ejemplo, disuelto o emulsionado en el disolvente orgánico de modo que, después de la separación del disolvente, el polímero insoluble con agua se encuentre en forma particulada, íntimamente mezclado con los otros componentes. El polímero insoluble en agua comprende preferiblemente grupos ácido carboxílico pendientes que pueden tomar parte en la reacción de endurecimiento y, por ejemplo, pueden comprender un copolímero de un ácido carboxílico alifático, insaturado, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, y un éster alifático insaturado, por ejemplo un éster acrílico tal como metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de etilo. Se pueden obtener resultados buenos utilizando un copolímero de ácido metacrílico y acrilato de etilo. Alternativamente, el polímero insoluble en agua se puede aplicar al material laminar endurecible con agua como una emulsión acuosa en el momento de su empleo, como se describe en la solicitud de Patente británica No. 46.021/74.

Cuando se utilizan como materiales de entablillado, los materiales laminares endurecibles con agua de la invención

están proyectados para ser utilizados por el técnico del mismo modo que los materiales de entablillado a base de escayola convencionales. Así, el material laminar endurecible con agua, en forma de un rollo, se puede poner en contacto con agua, por ejemplo, mediante inmersión o pulverización, y enrollarse entonces alrededor del miembro que se desea entablillar, superponiendo vueltas adyacentes como se desee. El material laminar es inicialmente flexible permitiendo su conformación a la configuración deseada antes del endurecimiento. En el espacio de un tiempo relativamente corto, normalmente unos cuantos minutos, el endurecimiento ha avanzado, sin embargo, hasta un grado suficiente para producir una forma moldeada dura y tenaz. La reacción de endurecimiento se puede acelerar mediante el empleo de agua caliente. Los materiales laminares endurecidos con agua de la presente invención, encuentran también aplicación al margen del empleo quirúrgico convencional, pudiéndose utilizar, por ejemplo, en silvicultura para reparar retoños dañados de árboles jóvenes, y también se pueden aplicar como materiales de moderación para niños.

La invención se ilustra por el siguiente ejemplo.

EJEMPLO

Este ejemplo describe la producción de un material laminar endurecible con agua según la invención y su aplicación a la fabricación de entablillados quirúrgicos.

Se mezclan íntimamente 80 g de un polvo de cristal de fluoraluminosilicato, preparado como se describe en el Ejemplo 2 de la Patente británica No. 1.316.129, y que tiene un tamaño de partícula de malla británica 350, con 24,4 g de ácido poliacrílico finamente pulverulento de un peso molecular promedio de 90.000 y un contenido en agua del 8 % en peso. Esta

mezcla se enlecha en metiletilcetona para dar una suspensión del 40 % aproximadamente de sólidos, y se añaden 0,5 g del aglutinante poli(acetato de vinilo). Con la suspensión en agitación, se pasa una venda de gasa de 50 mm de ancho por la suspensión, controlándose la absorción de sólidos mediante una rasqueta. La metiletilcetona se separa por secado bajo un soplador de aire caliente, tras lo cual la gasa se puede enrollar en forma de una venda tradicional.

La gasa revestida se pulveriza entonces con agua y se enrolla alrededor de un mandríl cilíndrico, alisando las vueltas a mano. Las vueltas de la gasa se dejan que se superpongan de modo que tras el endurecimiento, después de unos 30 minutos, se pueda separar la gasa del mandríl en forma de una configuración moldeada, cilíndrica y hueca. Después de 48 horas, la forma moldeada se corta en anillos, se montan en una máquina Instron y se someten a compresión a una velocidad de  $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los esfuerzos para deformaciones de 5 %, 10 % y 12,5 %, se calculan entonces. Con fines comparativos, se prepara una escayola del mismo modo y se ensaya similarmente con respecto a la resistencia a la compresión. Los resultados se indican a continuación:

TABLA 1:

<u>Dimensiones del anillo de muestra</u>	<u>Poli(carboxilato)</u>	<u>Escayola</u>
Longitud (mm)	15	15
Diámetro interno (mm)	14	14
Diámetro externo (mm)	15,5	18
Peso de material ( $\text{kgm}^{-2}$ )	0,183	0,398
Longitud del vendaje de gasa (mm)	225	225

TABLA 2:

Deformación (%)	Esfuerzo medio (N)	
	Poli(carboxilato)	Escayola
5	16,3	21,1
10	22,4	26,4
12,5	24,2	28,8

Estos resultados demuestran que los materiales laminares endurecibles con agua de la presente invención tienen una excelente resistencia a la compresión junto con una considerable reducción de peso. Aunque la forma de poli(carboxilato) tiene la mitad de peso que la forma de escayola, su resistencia a la compresión es solo ligeramente inferior. En adición, la forma del poli(carboxilato) no es atacada por agua caliente o fría, es atóxica y no irritante, y es transparente a los rayos X. El tiempo medio para que una forma de poli(carboxilato) alcance su máxima resistencia, es de 8 horas aproximadamente, en comparación con las 24 horas requeridas para una forma de escayola.

Otros ensayos de tracción-deformación realizados sobre muestras de tamaño comparable, demostraron que una forma de poli(carboxilato) es casi dos veces tan fuerte como una forma hecha de escayola.

**N O T A**  
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren

su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 55.471/73 de 29 de noviembre de 1.973, acco-  
giéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Conve-  
5 nios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la  
esencia del referido invento por lo que se solicita Patente  
de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA  
PREPARAR MATERIALES LAMINARES ENDURECIBLES CON AGUA; caracte-  
rizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento para preparar materiales laminares  
endurecibles con agua, caracterizado porque comprende deposi-  
tar, sobre una tela flexible, una mezcla íntima de un poli(áci-  
do carboxílico) soluble en agua, o un precursor del mismo, y  
un material particulado inorgánico, ión-lixiviable.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la tela flexible tiene una estructura porosa.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-  
racterizado porque la tela flexible comprende un material fi-  
broso celulósico.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones anteriores, caracterizado porque el poli(ácido carbo-  
xílico) es un homopolímero o copolímero de ácido acrílico.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones anteriores, caracterizado porque el precursor es un  
poli(anhidrido de ácido carboxílico).

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anterio-  
res, caracterizado porque el poli(ácido carboxílico) o precu-  
sor del mismo, tiene un peso molecular promedio de 10.000 a  
100.000.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones anteriores, caracterizado porque el poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo, se encuentra en forma particulada, y tiene un grado de finura tal que pasa a través de un tamíz de malla británica 150.

5           8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material particulado, inorgánico, ión-lixiviable, comprende un óxido de un metal di- o polivalente, o una sal de un ácido débil y un metal di- o polivalente.

10           9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el óxido es óxido de zinc.

10           10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material particulado, inorgánico, ión-lixiviable, comprende un cristal de aluminosilicato.

15           11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el cristal de aluminosilicato se prepara fundiendo una mezcla de alúmina, sílice y óxido de calcio junto con hasta 30 % en peso, basado en el peso total de la composición, de un fundente tipo fluoruro, borato, fosfato o carbonato.

20           12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el material particulado inorgánico, ión-lixiviable, comprende un cristal de fluoraluminosilicato.

25           13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material particulado, inorgánico, lixiviable con ácido, tiene un grado de finura tal que pasa a través de un tamíz de malla británica 150.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso combinado del material particulado, inorgánico, ion-lixiviable y el

poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo, comprende de 60 a 90% del peso total del material.

5 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo y el material particulado inorgánico ión-lixiviable, están presentes en la relación de 1 a 100 partes en peso de material particulado inorgánico ión-lixiviable por cada 10 partes en peso del poli(ácido carboxílico) o precursor del mismo.

10 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora un aglutinante para favorecer la adherencia del material particulado inorgánico ión-lixiviable a la tela flexible.

15 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el aglutinante es alcohol polivinílico, acetato de polivinilo o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado.

20 18.- Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque el aglutinante se incorpora en una cantidad de 0,1 a 1% en peso, basado en el peso combinado del ácido y material inorgánico.

25 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora una carga particulada inerte.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora un agente de quelación soluble en agua.

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora un polímero insoluble en agua en forma particulada.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21,

caracterizado porque el polímero insoluble en agua comprende grupos ácido carboxílico pendientes.

23.- Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22, caracterizado porque el polímero insoluble en agua es un copolímero de un ácido carboxílico alifático insaturado y un éster alifático insaturado.

24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque el polímero insoluble en agua es un copolímero de ácido metacrílico y acrilato de etilo.

25.- Procedimiento para preparar materiales laminares endurecibles con agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 NOV 1974

NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT  
CORPORATION.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJET

Firmador: L. Gomez Fernández

