

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(10) ES (11) (21) (28)	(15) A1
	NUMERO 459.410 FECHA DE PRESENTACION 1-6-77

(12) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
20196/75	13-5-75	INGLATERRA
20197/75	13-5-75	"
34126/75	15-8-75	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CURABLE PRINCIPALMENTE A BASE DE VIDRIO.

(71) SOLICITANTE (S)

1) SMITH & NEPHEW RESEARCH LIMITED
2) PILKINGTON BROTHERS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) Gilston Park, Harlow, Essex - Gran Bretaña
2) Prescott Road, St. Helens, Merseyside -Gran Bretaña.

(72) INVENTOR (ES)

William Duncan Potter; Andrew Conway Barclay; Reginald Dunning y Richard John Parry, todos ellos de nacionalidad británica.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a composiciones fraguables,
normalmente del tipo de las que la adición de agua a una
mezcla de componentes secos conduce a fraguado, pero inclu-
yendo el tipo en el que se añade una disolución acuosa de
5 un componente al otro componente en forma de polvo. Las
composiciones fraguables de la invención tienen como uno
de los componentes un vidrio de fluosilicato de aluminio
capaz de desprender iones pulverizado y el otro componente
un ácido policarboxílico o un precursor de éste, de modo
10 que los iones lixiviados del vidrio al conjunto acuoso
producen uniones entrecruzadas del polímero para formar
un cemento de policarboxilato

15 La invención básicamente se refiere a vendajes de en-
tablillado o láminas similares de material en el que una
mezcla de vidrio en polvo y las partículas del polímero
soportados sobre y/o entremezclados con un substrato fi-
broso se fragua por contacto con agua en un miembro sopor-
te rígido como parte del cuerpo. La obtención de tales ven-
dajes, la aplicación de los mismos al miembro, y el venda-
je en forma endurecida y fraguado son todos aspectos de la
20 invención de este título.

25 Sin embargo, la invención también se refiere a cemen-
tos quirúrgicos dentales o similares basados en los mate-
riales anteriores, ya como una mezcla especial seca de dos
componentes a la que se añade agua o como un conjunto de
dos partes que contiene el vidrio en polvo en una parte y
una disolución acuosa de ácido en cantidad y concentración
adecuadas en la otra, para mezclarlas antes de utilizarlo.

30 El polvo de vidrio elegido utilizado en los anterio-
res aspectos de la invención, y su método de fabricación,

1 también forman parte de la presente invención.

5 Los cementos quirúrgicos dentales y similares de polycarboxilato se describen por ejemplo en la Patente Británica 1.316.129. La revelación de esta patente está dirigida predominantemente hacia dos tipos de vidrio de fluorosilicato de aluminio en polvo de contenido en fluor relativamente alto a los cuales se añaden cantidades específicas de disoluciones de ácidos polycarboxílicos específicas. Esto fragua para formar un cemento dental, útil para rellenar o recubrir las cavidades en los dientes o un cemento 10 quirúrgico razonablemente ideado para unir uno con otro huesos rotos o para unir prótesis a huesos. La posibilidad de obtener tales cementos a partir de una mezcla seca de dos componentes del vidrio en polvo y ácido polycarboxílico en polvo, por adición a ésta de una cantidad específica de agua, se menciona brevemente en la patente Británica citada pero no se dan detalles de procedimiento.

15 La descripción de Patente Francesa 2.252.837 se basa en el descubrimiento de que una mezcla seca de dos componentes tal como se menciona brevemente en la Patente Británica 1.316.129, y por extensión otras mezclas secas de 20 dos partes, por ejemplo de óxidos metálicos y ácido polycarboxílico resultan adecuadas para utilizar en un vendaje de entablillado.

25 Un vendaje de entablillado es un tejido de un material de tejido fibroso, soportado sobre el cual, y/o entremezclado con las fibras del cual, hay un material particulado endurecible por el agua. Convencionalmente el material ha sido yeso de París (POP) que es esencialmente sulfato 30 cálcico hemihidrato $(SO_4Ca)_2H_2O$. Tal vendaje se empapa en

1 agua y se envuelve mientras todavía está húmedo alrededor
de la parte del cuerpo que se aprisiona o soporta, por e-
jemplo un brazo roto. Este vendaje húmedo se puede manipu-
lar y alisar a una forma deseada hasta que se transforma
5 en gel. Esto tarda normalmente de $1\frac{1}{2}$ a 4 minutos con un
vendaje POP. Sin embargo, el vendaje en esta fase todavía
no está suficiente duro para que se le deje al paciente de-
satendido, y habitualmente pasan de 5 a 15 minutos aproxi-
madamente para que el vendaje endurezca o frague suficien-
10 temente.

Hay distintas clases de POP que conducen a vendajes
de características algo diferentes. De este modo el técni-
co en este campo es bien consciente de la conveniencia de
utilizar un vendaje que es bastante barato para usar a gra-
nel; tiene un desprendimiento de calor bajo; es decir no
15 se produce un calor desagradable cuando se hidrata y geli-
fica; da un molde fraguado de buena resistencia a la ten-
sión y la flexión; gelifica y fragua en un tiempo convenien-
te; y no es propenso a la contracción por secado; no escapa.

20 De acuerdo con la Descripción de la Patente Francesa
anterior se ha descubierto que la mezcla de dos partes de
materiales en polvo hasta ahora solo brevemente mencionada
como un cemento dental se puede utilizar en un vendaje en
vez del vendaje POP esencialmente de un solo componente.

25 Esto es sorprendente en vista de que tiene características
exotérmicas, de resistencia a la flexión y deslaminación
desconocidas; tiene un tiempo de formación de gel/fraguado
distinto del deseable para los vendajes; y hasta ahora so-
lamente se ha utilizado en un medio húmedo, en el que la
30 contracción es imposible. Además, se ha propuesto como un

1 cemento dental utilizar la mezcla de dos componentes sola-
mente con una cantidad específica de agua para obtener un
material blando adecuado para introducirlo en una cavidad
con abertura hacia abajo si fuese necesario mientras, como
5 un entablillado, el vendaje cargado se sumerge en un exce-
so grande de agua para obtener una pasta fluida húmeda. Sin
embargo, habiendo experimentado los solicitantes este mate-
rial de acuerdo con la descripción de la Patente Francesa
anterior sorprendentemente encontraron que éste no solamen-
10 te funcionaba colmando los deseos anteriores sino que tam-
bién da un molde de buena relación resistencia/peso y por
tanto bajo peso (con lo que se ahorra gasto adicional al
que se puede preveer teniendo en cuenta el coste de las
materias primas utilizadas) que es resistente al agua y
15 transparente a los rayos X.

Las composiciones en dos partes dentro del campo da-
do en la Descripción de la Patente Francesa anteriormente
identificada funcionan en el sentido de que producen mate-
riales de entablillado que gelifican y fraguan. Algunos
20 de entre ellos, por ejemplo, de óxido de cinc/ácido polia-
crílico gelifican muy rápidamente y por ello se utilizan
mejor para reforzar moldes a partir de longitudes de venda-
je cortas individualmente, con tiempos de aplicación y ma-
nipulación mínimos para cada uno. Otras, por ejemplo, algu-
25 nas de las composiciones de vidrio de fluosilicato de alu-
minio tienen un tiempo de fraguado grande (25-30 minutos
o mas) y por lo tanto se utilizan mejor cuando la parte
del molde y/o todo el paciente se pueden inmovilizar ade-
cuadamente durante este intervalo de tiempo.

30 La presente invención se basa en la comprobación de

1 que cualquier desviación de los tiempos de gelificación y
fraguado convencionales de los vendajes POP necesita o bien
reentrenamiento del operador o reorganización física de
5 los conjuntos herido/ortopédico o ambos. Los vendajes de
entablillado en términos prácticos necesitan por lo tanto
(i) tener tiempos de gelificación y fraguado mas o menos
convencionales (ii) ser reproducibles en tales caracterís-
ticas de una operación a la siguiente y (iii) ser toleran-
tes con las diferencias de operadores individuales en tiem-
10 pos de empapado y envoltura y en los procedimientos sin
divergencia de sus características deseables.

Sorprendentemente, los solicitantes han encontrado
que utilizando un tipo de sistema de vidrio de fluosilica-
to de aluminio en polvo/ácido policarboxílico en polvo en
15 el que el contenido en fluor del vidrio se mantiene a un
nivel bajo y mas preferiblemente dentro de un estrecho mar-
gen, se pueden conseguir estas necesidades de tiempo, re-
productibilidad y tolerancia.

Por ello en un aspecto la presente invención propor-
20 ciona un vidrio de fluosilicato aluminico cálcico que cons-
ta esencialmente de desde 25 a 35 % en peso de sílicio cal-
culado como sílice, desde 30 a 40 % en peso de aluminio
calculado como alúmina, desde 20 a 35 % en peso de calcio,
calculado como óxido cálcico, y hasta 9 % en peso de fluor.

25 En esta Descripción y en las reivindicaciones los con-
tenidos de los elementos distintos del fluor se expresan
como si los elementos estuvieran en forma de sus óxidos,
y el contenido en fluor se expresa como si estuviera pre-
sente en forma de fluor libre, sumando el 100 % el conteni-
30 do total de fluor mas los óxidos de los elementos.

1 Preferiblemente el contenido en fluor es inferior al
7 % en peso, y especialmente desde 4 % hasta 7 % en peso,
siendo el intervalo mas preferido desde 4,5 % hasta 6,0 %.
La relación sílice: alúmina debe estar entre 0,625:1 y
5 1,167:1; preferiblemente está entre 0,7:1 y 1:1 y mas pre-
feriblemente entre 0,7:1 y 0,8:1. Por "que consta esencial-
mente de" queremos decir que el vidrio puede contener otros
constituyentes previendo que no menoscaben las propiedades
deseables del vidrio (proporcionadas por los constituyentes
10 esenciales) en una magnitud inaceptable; generalmente el
vidrio puede contener hasta el 10 % en peso de ingredientes
formadores de vidrio normalmente encontrados, por ejemplo,
óxido sódico y óxido bórico, preferiblemente no estando
ningún ingrediente a un nivel superior a aproximadamente
15 el 5 % en peso.

Un vidrio preferido consta, en porcentajes en peso
calculados como antes, de SiO_2 25 % a 35 %, Al_2O_3 30 % a
38 %, CaO 23 % a 35 % y F_2 4 % a 7 %.

20 Los vidrios de relación sílice:alúmina baja son vi-
drios intrinsecamente infrecuentes, y es original combinar-
los con un nivel bajo de fluor.

Según se explicó anteriormente en detalle, tienen
utilidad cuando se expolvorean como componentes en composi-
ciones endurecibles por el agua de ácido policarboxílico,
25 dando propiedades estimables respecto de los tiempos de ge-
lificación y fraguado a tales composiciones.

Es especialmente estimable si el vidrio es transpa-
rente y homogéneo mas bien que opalino o traslúcido. Los
vidrios de polvo opalino se han propuesto para cementos den-
30 tales debido a su aspecto. Sin embargo nosotros hemos en-

1 contrado que las heterogeneidades en el vidrio tienen una
composición y dureza diferentes del resto del vidrio de
modo que por molienda toman un tamaño de partículas dife-
rentes, y si se separa por tamizado, proporciona un ensayo
5 diferente del polvo resultante en comparación con el vidrio
original. Para el bajo contenido y los intervalos estrechos
de fluor en los vidrios de la invención esto puede ser per-
judicial. También, los vidrios opalinos pueden diferir en-
tre ellos en cuanto al grado de opalinidad y heterogenei-
10 dades, haciendo difícil reproducir un ensayo dado de un
lote al siguiente.

Los vidrios de acuerdo con la invención se pueden
obtener fundiendo una cochura que consta de 25 % a 35 %
en peso de sílice; 30 % a 40 % en peso, calculado como a-
15 lúmina, de alúmina o un precursor de ésta; 15 % a 30 % en
peso, calculado como óxido de calcio, de óxido de calcio
o un precursor de éste; y un compuesto que contiene fluor
en cantidad para proporcionar hasta el 9 % y preferiblemen-
te el 4 % a 6 % en peso de fluor en el vidrio formado; sien-
do el contenido en calcio total, calculado como óxido de
20 calcio, de 20 % a 35 % en peso; estando referidos todos
los porcentajes en peso al peso total de metales en la co-
chura, calculados como sus óxidos, mas el peso de fluor en
la cochura.

25 Las temperaturas necesarias para conseguir la fusión
dependerán de los constituyentes particulares utilizados,
y de sus propiedades; en general son deseables temperaturas
de 1350°C en adelante, mejor 1400°C a 1600°C para conseguir
una fusión satisfactoria para obtener vidrios transparen-
30 tes, aunque, en algunos casos, se pueden utilizar tempera-

1 turas inferiores. Temperaturas en el intervalo de 1400°C a 1600°C tienden a producir vidrios transparentes en vez de opalinos, especialmente si los vidrios se enfrían rápidamente.

5 Por fusión de la cochura hay una pérdida de fluor que, nosotros hemos encontrado en la práctica, generalmente llega al 15 % a 20 % del fluor inicialmente presente. De este modo generalmente es necesario comenzar con mas fluor en la cochura que teóricamente hubiera sido necesario para conseguir el producto deseado. Por ejemplo, para obtener un producto que contenga de 4 % a 6 % de fluor generalmente es necesario utilizar suficiente compuesto que contenga fluor para proporcionar, suponiendo que no hay pérdida de fluor, un vidrio que contenga del 5 % al 7 % de fluor en peso.

15 Una ventaja del contenido bajo en fluor del vidrio de acuerdo con la invención es que no hay una pérdida grande por fusión como con vidrios altos en fluor. De este modo, la corrosión del equipo, la polución del entorno, y cualquier posible peligro para la salud del operario están minimizados.

20 La sílice de la mezcla se puede suministrar como tal, por ejemplo, como arena silícica. La alúmina puede estar presente como tal o ser añadida en forma de un precursor, por ejemplo, hidróxido de aluminio. El óxido de calcio se puede añadir en forma de hidróxido o carbonato cálcicos.

25 El fluor se suministra normalmente pero no necesariamente en forma de fluoruro cálcico o fluoruro de aluminio, o una mezcla de los mismos. La composición también puede
30 contener pequeñas proporciones de otros componentes, por

1 ejemplo, componentes que se sabe son útiles como materiales
de fluidificación, por ejemplo, hidróxido o carbonato só-
dicos que producen óxido sódico en el vidrio, ácido bórico,
que produce óxido bórico en el vidrio, o bórax, que produ-
5 ce ambos, óxido sódico y óxido bórico en el vidrio.

Nosotros hemos encontrado que ciertas cochuras prefe-
ridas funden fácilmente para dar un vidrio con poca o nin-
guna tendencia a que tenga lugar la desvitrificación. Las
ventajas de utilizar una composición de vidrio que funda
10 fácilmente que no sea propenso a la desvitrificación son
que es mas fácil obtener un producto homogéneo que cuando
se utiliza una composición que funde menos fácilmente y,
en segundo lugar, puesto que el producto es transparente
y homogéneo, su producción se puede controlar mediante téc-
15 nicas ópticas.

Los vidrios de fluosilicato aluminico de la presente
invención obtenidos a partir de las cochuras preferidas
constan en porcentajes en peso de:

20	SiO_2	25 % a 30 %
	Al_2O_3	31 % a 38 %
	CaO	27 % a 33 %
	F	4 % a 7 %

25 Los vidrios especialmente preferidos tienen una rela-
ción de óxido cálcico (CaO) a sílice (SiO_2) de por lo menos
1, suponiendo que todo el calcio está presente como CaO y
que todo el silicio está presente como SiO_2 .

30 Un segundo aspecto de la invención es el vidrio como
se describió anteriormente en forma particulada, preferible-
mente con un tamaño de partículas de menos que 100 micras
y mas preferiblemente con un tamaño de partículas de menos

1 que 50 micras. Esto se puede conseguir moliendo con un mor-
tero de mano o con un molino de bolas, con tamizado si y
como sea necesario después.

5 Un tercer aspecto de la presente invención está cons-
tituido por una composición fraguable que consta de un vi-
drio particulaa como se describió anteriormente junto con
un ácido policarboxílico o un precursor polímero de éste
tal como un anhídrido de ácido policarboxílico.

10 Estos materiales polímeros normalmente están consti-
tuidos por ácidos monocarboxílicos no saturados, o sus an-
hídridos y ácidos dicarboxílicos no saturados y sus anhídri-
dos, siendo homopolímeros de cualesquiera de éstos, copolí-
meros entre cualesquiera dos o mas de éstos o copolímeros
entre uno o mas de éstos y uno o mas de otros monómeros e-
15 tilénicamente no saturados. Compuestos específicos son áci-
do acrílico, itacónico, mesacónico, citracónico, o maleico,
o anhídridos de éstos.

Los homopolímeros preferidos son los homopolímeros
de ácido acrílico o de anhídrido de ácido acrílico. Los co-
20 polímeros con ácido utilizan preferiblemente ácido acríli-
co con acrilamina o acrilonitrilo el comonómero etilénica-
mente no saturado, o ácido maleico con éter vinil metílico.
Los copolímeros con anhídridos utilizan preferiblemente e-
tileno, propileno, buteno o estireno con este objeto como
25 comonómero etilénicamente no saturado, por ejemplo, copolí-
mero anhídrido maleico/etileno.

El peso molecular del material polímero puede ser
desde 1.000 hasta 1.000.000, siendo preferidos valores de
50.000 a 500.000.

30 La composición fraguable se puede formular de distin-

1 tos modos. Para disponer primero de las formas secundarias
la presente invención concibe un envase en dos partes de
(a) un vidrio particulado y (b) el ácido polímero preferi-
blemente en forma de una disolución acuosa, o el anhídrido.
5 También existe la posibilidad de proporcionar el ácido o
el anhídrido en forma de material en polvo seco separado
del vidrio particulado, para activación por adición de agua.
Ambas posibilidades encuentran utilidad en el campo de los
cementos dentales y quirúrgicos.

10 Sin embargo, es un aspecto principal de la invención
proporcionar la composición fraguable en forma de una mez-
cla de vidrio particulado y el ácido o el anhídrido políme-
ros particulados. La relación en peso (vidrio:polímero) es
adecuada desde 0,5:1 a 5:1, preferiblemente desde 1,5:1 a
15 4,5:1 y mas preferiblemente aproximadamente 3:1. El políme-
ro preferiblemente tiene un tamaño de partículas inferior
a 100 micras.

20 Cuando se añade agua a una composición de este tipo
primero gelificará y después fragua. Tiempos de gelifica-
ción preferidos son desde 90 a 180 segundos, aunque todavía
se pueden utilizar tiempos inferiores a 60 segundos o menos
y hasta, digamos, 300 segundos o mas. Son especialmente pre-
feridos los tiempos de gelificación desde 110 a 150 segun-
dos puesto que estos semejan los tiempos de trabajo con
25 vendajes de yeso de París como se describió anteriormente.
Son preferibles tiempos de fraguado de 5 a 15 minutos si
bien es posible utilizar tiempos de fraguado de 20 minutos
o mas en algunos casos, mientras que tiempos de fraguado
menores evidentemente no son desventaja.

30 La relación entre tiempo de fraguado y tiempo de ge-

1 lificación preferiblemente está entre 4:1 y 8:1, por ejem-
plo con un límite inferior de 60 segundos para tiempo de
gelificación. Este tipo de relación, centrando en 6:1 no
5 está dada en ninguna propuesta precedente sustituta del
yeso de París en el que hablando en general tiempos de ge-
lificación aceptables necesitan tiempos de fraguado inacep-
tables y viceversa, centrando la relación fraguado:gelifi-
cación alrededor de 12:1.

10 Los tiempos de gelificación y fraguado se pueden va-
riar en alguna medida, según se describe mas adelante con
mas detalle, modificando la cantidad de agua utilizada pa-
ra fraguar la mezcla, si bien nosotros hemos encontrado
que variando la cantidad desde por ejemplo 40 % a 67 % to-
15 davía proporciona tiempos de gelificación y fraguado úti-
les a este sistema.

Otro modo de variar los tiempos de gelificación y
fraguado es añadir a la composición un ácido dicarboxílico
orgánico o un ácido policarboxílico superior, por ejemplo,
mezclado en la mezcla particulada vidrio/polímero como un
20 tercer componente particulado. Esto parece ejercer un efec-
to quelante sobre los iones calcio producidos cuando se
añade agua, si bien el mecanismo exacto es oscuro y el efec-
to de adición de tal ácido sobre los tiempos de gelifica-
ción y fraguado no es lineal. Las cantidades preferidas
25 son desde 5 a 15 % en peso (referido al polímero) y ácidos
útiles son los ácidos tartárico, succínico, oxálico, cítri-
co, ascórbico, glucónico o adípico, siendo ejemplificado
mas adelante el ácido tartárico como característico de ta-
les ácidos puesto que tiene un grado de actividad moderado
30 útil.

1 Por otra parte es posible añadir a la mezcla de par-
tículas otros materiales particulaados simplemente como car-
gas. La sílice y la alúmina calcinada constituyen cargas
preferidas, aumentando los tiempos de gelificación y fra-
5 guado con el aumento del contenido en carga.

 Otro tipo de aditivo a la mezcla es un material cris-
talino inorgánico soluble en agua especial, por ejemplo,
una sal de un metal alcalino o alcalinoterreo y un ácido
fuerte, preferiblemente ácido clorhídrico. Son preferibles
10 metales monovalentes mas bien que divalentes y por lo bara-
tos se prefieren los cloruros de sodio o de potasio. La can-
tidad de tal material es preferiblemente desde 2,5 % a
10.0 % en peso por ejemplo aproximadamente 5 % referido al
contenido en vidrio y polímero. El efecto es posiblemente
15 mas bien físico que químico, precipitando los cristales
de la sal en el interior de la estructura cuando se pierde
el agua y evitando o minimizando de este modo la contracción.
Sin embargo, hemos observado que los sulfatos de magnesio
o de calcio, por ejemplo, no actuan tan bien como el ClNa,
20 y una hipótesis puede ser que el aumento de la fuerza ióni-
ca del disolvente da lugar a un contenido en agua en el gel
mas bajo que por ello se contrae menos cuando eventualmen-
te fragua.

 Todas las mezclas especiales anteriores se pueden
25 presentar para utilizar conjuntamente con un substrato en
forma de una carga flexible que es porosa o si no propor-
cionado con intersticios.

 La mezcla es normalmente una mezcla íntima de los dos
o mas tipos de partículas. Se puede localizar en la super-
30 ficie de la carga flexible, o dentro de los poros o inters-

1 ticios, o en ambos.

Un aspecto fundamental de la invención está constituido por un vendaje de entablillado en el que una mezcla particulada íntima del vidrio según se describe anteriormente y el material polímero según se describe anteriormente se sostiene y/o entremezcla con las fibras de un substrato del vendaje fibroso.

El peso total de revestimiento de tal vendaje puede ser desde 200 a 500 g/m^2 , es decir, del orden de diez veces el del vendaje mismo.

El tejido de tal vendaje es preferiblemente una gasa de algodón de tejido Leno, como convencional en esta técnica. Sin embargo, también se consideran otros substratos tejidos o no tejidos (hilvanados o en malla) a base de hilados multifilamentosos o hilazas que contienen polímeros sintéticos, por ejemplo, poliamidas, poliolefinas y especialmente poliésteres.

Tales vendajes se pueden obtener por contacto del substrato con una mezcla pastosa que contiene el vidrio y el polímero en un líquido anhidro y dejando que este líquido se evapore. El contacto se puede efectuar por inmersión, estregamiento, pulverización o etapas manipulativas similares pero es preferible hacerlo con extendedor. El contenido en sólidos de la masa pastosa puede ser mayor que el 50 % en peso. El líquido anhidro es preferiblemente un medio orgánico volátil, por ejemplo, cloruro de metileno. Normalmente en el medio anhidro habrá un adhesivo o empastador, siendo solubles ambos en dicho medio y en agua y sirviendo para minimizar la pérdida de sólidos cuando el eventual vendaje se sumerge en agua antes de utilizarlo.

1 Se prefiere hasta un 5 %, por ejemplo, desde 2,5 a 5 % de empastador (referido al contenido en sólidos de la masa pastosa) y con este propósito son utilizables hidroxialquilcelulosa, específicamente hidroxipropil celulosa.

5 Tales vendajes se empapan en agua, se aplican al paciente mientras están húmedos, se alisan y manipulan a la forma deseada, y se deja que gelifiquen y fraguen. La captación de agua es normalmente el 50 % aproximadamente de la carga en polvo, si bien hemos encontrado que el sistema tal y como se describe anteriormente tolera variabilidad del operador en este aspecto. Un método para tratar un paciente humano, o un animal, utilizando tal vendaje de la forma anteriormente especificada constituye un aspecto de la invención, como la dureza y el fraguado del vendaje.

15 La invención quedará mas descrita refiriéndonos a los Ejemplos siguientes expresados en forma tabular.

TABLA I

Ensayo de comparación- Vidrios que desprenden iones

Nº	Clave	Tiempo de gelificación (segundos)	Tiempo de fraguado (minutos)	
20	1	1.5/20/20C	38	6,0
	2	1.3/20/20C	30	7,2
	3	1.5/25/20C	25	5,8
	4	1.5/15/20C	33	7,9
25	5	1.5/10/20C	33	9,9
	6	1.7/20/20C	23	6,0
	7	1.5/20/20CF	57	8,3
	8	1.5/20/20AF	43	7,3
	9	1.5/20/20B	81	13,6
30	10	1.3/20/20B	62	16,3

1	11	1.5/25/20B	72	17,3
	12	1.5/15/20B	78	17,8
	13	1.5/10/20B	113	37,3
	14	1.7/20/20B	73	12,0
5	15	2.1/20/20C	23	4,7
	16	2.9/20/20C	37	8,8
	17	1.5/25/20CF	35	3,3
	18	1.5/25/20CF + 30 % B	40	6,6
10	19	1.5/25/20CF + 15 % B	35	5,6
	20	4.0/20/20C	38	27,7
	21	2.9/25/20CF	10	3,3
	22	4.0/25/20CF	17	3,8
	23	2,9/20/20B	38	16,0
	24	1.5/22,5/20CF	33	6,4
15	25	1.5/25/10CF	48	10,2
	26	1.5/25/30CF	37	5,0
	27	1.5/20/30B	64	15,3
	28	0.7/25/20C	27	5,8
20	29	0.7/25/20B	75	23,4
	30	1.5/30/10CF	30	4,2
	31	1.5/30/30B	47	12,6
	32	1.5/25/20CF	45	5,4
	33	1.5/25/20CF + eq. N	14	0,8
	34	1.5/25/20CF + 5 % N	27	2,6
25	35	1.5/36/0	53	9,0

La Tabla I reseña las formulaciones de vidrio 1 a 35 todas las cuales son formulaciones de comparación fuera del alcance de la presente invención. La clave utilizada para expresar la composición del vidrio da primero la relación

1 de sílice a alúmina; a continuación el numero de partes de
óxido de calcio (por ciento del total de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$);
a continuación la naturaleza y contenido de los componentes
5 adicionales expresados de nuevo en tantos por ciento de la
mezcla $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$. Las abreviaturas utilizadas son
como sigue:

C - Criolita, F_6AlNa_3

CF- Fluoruro cálcico, F_2Ca

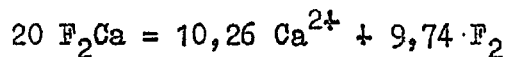
AF- Fluoruro de aluminio, F_3Al

10 B - Acido bórico

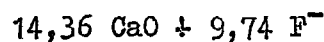
N - Oxido sódico (añadido como carbonato sódico)

Así, al tomar el N° 7 como ejemplo, este contiene 48
partes de sílice, 32 partes de alúmina, 20 partes de óxido
cálcico y 20 partes de fluoruro cálcico.

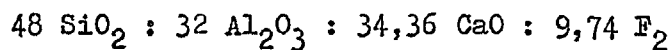
15 Esto se puede transformar en contenido en forma de
óxidos y de fluor, mediante el siguiente calculo modelo.



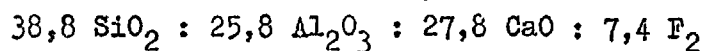
Expresados como óxidos esto se hace equivalente a



20 Añadiendo a ésto el contenido en CaO de los óxidos origina-
les, esto se transforma en



En forma de porcentaje, esto es igual a



25 Las otras composiciones se pueden transformar de mo-
do similar, teniendo en cuenta que todos los contenidos en
aluminio, boro, sodio y calcio tienen que ser expresados
como óxidos. (Las composiciones dadas son estrictamente ha-
blando las de la carga al horno mas bien que las del vidrio
30 eventual, pero a bajos contenidos de fluoruro dados se ha

1 encontrado experimentalmente que hay una pérdida de fluor de aproximadamente 15 %-20 %).

5 Estas composiciones (tamaño de cochura 500 g) se funden a 1400°C durante 85 minutos en un crisol de silimanita en un horno calentado por gas que funciona de forma oxidante. Inmediatamente después de extraer el vidrio fundido se deja caer éste sobre una mesa de acero, se deja enfriar a un calor rojo y a continuación se enfría en agua fría para obtener una lámina cuarteada fácilmente rompible que posteriormente se seca, se muele en un mortero y mano mecánicos y se tamiza a un tamaño de partículas por debajo de 45 micras.

10 Cada tipo de polvo de vidrio se mezcla en una proporción de 5:1 en peso con un polvo de ácido poliacrílico obtenido mediante la técnica de polimerización por precipitación en benceno, que tiene una viscosidad intrínseca de 0,7 y tamizado a un tamaño de partículas menores que de 106 micras. A esta mezcla se añade el 11 % (referido al ácido poliacrílico) de ácido tartárico en polvo seco. A esta mezcla en polvo total se añade agua en una proporción polvo:agua de 2:1. Cada cochura de ensayo fué como sigue:

15	Vidrio	2,5 g
	Acido poliacrílico	0,5 g
	Acido tartárico	0,06 g
20	Agua	1,5 ml

25 Para determinar los tiempos de gelificación y fraguado, se añade el agua a 20°C a un recipiente que contiene el polvo seco y la mezcla húmeda homogénea resultante se vierte en un molde cilíndrico de 25,4 mm de diámetro interno, 2 mm de profundidad, que descansa sobre una plancha de

30

1 vidrio manteniéndose todo el equipo a 20°C y 65 % de humedad relativa. Algo de la mezcla húmeda permanece en el recipiente y la formulación se considera que ha gelificado cuando ésta, al manipularla suavemente con una espátula, 5 deja de fluir desde el extremo de la espátula, es decir, es deformable pero no fluye. La formulación se considera que ha fraguado cuando una aguja "final" Gilmore (de 454 g de peso, 1,06 ± 0,05 mm de diámetro, cilíndrica en 4,8 mm desde su extremo plano con ángulos rectos en la varilla) 10 dejada caer verticalmente sobre la superficie horizontal en el molde y dejada permanecer encima durante aproximadamente cinco segundos no deja identificación perceptible. De este modo el "tiempo de gelificación" se extiende desde el comienzo del mezclado hasta la gelificación, y el 15 "tiempo de fraguado" desde el comienzo del mezclado hasta el fraguado, siendo cada uno la media de tres lecturas.

TABLA II

Ensayo de comparación - Oxido de Cinc

Nº	Composición (gramos)						Tiempo de gelificación (s)	Tiempo de fraguado(m)	
	ZnO	Z44	PAA1	PAA2	TA	HPC		A	B
20	40	0	3,0	2,0	0	0,1	0	58	14 19
	41	0	3,0	2,0	0	0	0,15	48	7 13
25	42	0	3,0	2,0	0	0,15	0,15	48	8 13
	43	0	3,0	0	2,0	0,1	0	77	35 49
	44	0	3,0	0	2,0	0	0,15	87	28 39
	45	0	3,0	0	2,0	0,15	0,15	82	29 40
	46	0	3,0	1,5	0	0	0,14	40	6 9
30	47	0	3,0	0	1,5	0	0,14	85	20 25

1	48	0	3,0	0	1,0	0	0,12	80	14	21
	49	2,0	0	2,0	0	0,4	0,12	45	7	12
	50	2,0	0	0	2,0	0,4	0,12	55	20	28
	51	2,0	0	2,0	0	0,4	0,15	35	3	6
5	52	2,0	0	0	2,0	0,4	0,15	45	5	8

La Tabla II relaciona las formulaciones 40 a 52 todas las cuales son también formulaciones de comparación, pero referidas en este caso a óxido de cinc en vez de al polvo de vidrio capaz de ceder iones.

Las abreviaturas en la Tabla tienen los siguientes significados:

Z44 - Óxido de cinc revestido obtenido mediante 4 g de ácido palmítico con 100 g de óxido de cinc de referencia 10 Durham (0,22 micras) después de 60 minutos en disolución de cloruro de etileno.

PAA1 - Acido poliacrílico como en la Tabla I, polimerizado en y precipitado en disolución de benceno, tamizado a tamaño de partículas inferior a 106 micras.

PAA2 - Como PAA1, pero obtenido en disolución de éter de petróleo.

TA - Acido tartárico

HPC - Hidroxipropil celulosa

El ZnO se refiere al óxido de cinc no revestido. El tiempo de fraguado A fué con una carga con aguja de 454 g como en la Tabla I, pero el tiempo de fraguado B fué con una carga de aguja de 1.000 g, puesto que estos moldes tienen un diseño de fortalecimiento de la resistencia distinto de los de la Tabla I. En todos los casos la relación polvo:agua es 2:1, como antes

TABLA III

Nº	Clave	Tiempo de gelificación (segundos)	Tiempo de fraguado (minutos)
60	0.7/25/20CF	45	6,3
61	1.0/25/20CF	55	7,2
62	1.0/30/10CF	55	7,0
63	1.0/30/4½CF	68	7,4
64	1.1/35/7AF	56	6,1
65	0.9/30/10CF	60	6,7
66*	1.0/30/10AF	98	9,1

La Tabla III muestra las formulaciones 60-66 de vidrio de acuerdo con la invención. El procedimiento es idéntico al utilizado en la Tabla I. El asterisco indica una composición preferida dentro del intervalo equivalente a 5 %-7 % de contenido en fluor en la carga, que da 4 %-6 % en el vidrio.

TABLA IV

Nº	Composición (% en peso)						Tiempo de gelificación(seg)	Tiempo de fraguado(m)
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	F ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃		
67	31,30	26,90	36,80	5,0	0	0	150	14,4
68	31,60	27,10	37,30	4,0	0	0	230	18,0
69	31,80	27,40	37,80	3,0	0	0	140	15,0
70	32,10	27,60	38,30	2,0	0	0	180	16,5
71	32,40	27,80	38,80	1,0	0	0	320	29,0
72	34,00	29,00	34,00	3,0	0	0	97	10,3
73*	31,01	26,58	36,39	6,02	0	0	125	11,0
74*	31,01	26,08	36,39	6,02	0,5	0	120	8,4

1	75 ^{te}	31,01	25,58	36,39	6,02	1,00	0	70	7,5
	76 ^{te}	31,01	24,58	36,39	6,02	2,00	0	97	11,5
	77 ^{te}	31,01	26,58	31,39	6,02	0	5,00	77	8,5
	78 ^{te}	31,01	24,38	31,39	6,02	2,20	5,00	62	6,8
5	79 ^{te}	33,51	26,58	33,89	6,02	0	0	85	8,1
	80 ^{te}	26,01	31,58	36,39	6,02	0	0	132	9,8
	81 ^{te}	33,51	24,08	36,39	6,02	0	0	125	10,0
	82 ^{te}	33,00	28,00	33,00	6,00	0	0	62	7,5
	83 ^{te}	29,53	23,22	34,66	5,73	2,10	4,76	110	10,4

10

La Tabla IV muestra las formulaciones 67-83 con arreglo a la invención, estando las formulaciones 67, 68, 77-83 dentro del intervalo de fluor de 4 % a 7 % preferido. En esta Tabla las composiciones se expresan como porcentajes en peso de óxidos.

15

Para obtener los vidrios en polvo, se mezclan cochuras de 800 g de las composiciones mostradas en la Tabla IV. Las cochuras se calientan en cápsulas de platino en un horno eléctrico a una temperatura de 1.500°C hasta que funden y a continuación se remueven; a continuación los vidrios obtenidos se templan, rompen y pulverizan.

20

TABLA V

Nº	Composición (partes en peso)							Tiempo gel. (s)	Tiempo fra. (m)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO ⁽¹⁾	F ₂ Ca	F ₃ Al	Na ₂ O	B ₂ O ₃			
25	84 ^{te}	33,3	37,2	19,1	13,4	0	0	0	144	13,9
	85 ^{te}	26,7	37,4	23,2	12,7	0	0	0	114	12,2
	86 ^{te}	29,3	37,4	20,7	12,7	0	0	0	144	13,6
30	87 ^{te}	32,5	32,5	22,7	12,2	0	0	0	96	8,8

1	88 [±]	31,8	31,8	27,3	0	9,1	0	0	102	9,5
	89 [±]	32,0	33,1	27,5	0	7,5	0	0	138	11,5
	90 [±]	31,8	37,3	17,7	12,7	0	0,5 ⁽²⁾	0	114	10,1
	91 [±]	31,8	37,3	17,2	12,7	0	1,0 ⁽²⁾	0	96	11,8
5	92 [±]	31,8	32,2	18,2	12,7	0	0	5,1 ⁽³⁾	120	12,2
	93 [±]	31,8	32,2	15,9	12,7	0	2,3 ⁽⁴⁾	5,1 ⁽⁴⁾	102	11,4
	94 [±]	30,1	35,5	15,1	12,1	0	2,2 ⁽⁴⁾	4,9 ⁽⁴⁾	108	12,1

10 La Tabla 5 muestra las formulaciones 84-94 todas las cuales están dentro del intervalo de carga de fluor preferido de 5 %-7 % (4 %-6 % de fluor en el vidrio) según la invención. En esta Tabla la proporción vidrio:ácido es 3:1, no 5:1. La transformación a porcentajes de óxidos se puede llevar a cabo de la forma general indicada anteriormente con relación a la Tabla I.

15 (1) se añade como carbonato cálcico; (2) como carbonato sódico; (3) como ácido bórico; y (4) como bórax.

TABLA VI

20	Nº Ref.	Poliácido	Relación vidrio: poliácido	relación agua: polvo	Acido tartárico %	Tiempo de gelificación(seg)	Tiempo de fraguado (minutos)	
	66A	ACMB1	2½:1	0,67	11	145	14,2	
		B	ACMB1	2½:1	0,50	11	132	11,8
		C	ACMB1	2½:1	0,40	11	107	12,5
25		D	ACMB1	3:1	0,67	11	122	10,5
		E	ACMB1	3:1	0,50	11	100	8,9
		F	ACMB1	3:1	0,40	11	102	9,1
		G	ACMB1	3½:1	0,67	11	112	10,1
		H	ACMB1	3½:1	0,50	11	90	9,1
30		I	ACMB1	3½:1	0,40	11	97	9,3

1	J	ACMB1	2½:1	0,50	0	116	11,3
	K	ACMB1	2½:1	0,50	5	85	9,0
	L	ACMB1	2½:1	0,50	10	106	10,5
	M	ACMB1	2½:1	0,50	15	112	14,4
5	N	ACMB1	2½:1	0,50	20	175	17,6
	O	ACMB1	2½:1	0,50	25	200	15,9
	P	ACMB1	3:1	0,50	0	145	10,9
	Q	ACMB1	3:1	0,50	5	72	9,1
	R	ACMB1	3:1	0,50	10	100	9,3
10	S	ACMB1	3:1	0,50	15	190	15,9
	T	ACMB1	3:1	0,50	20	212	16,9
	U	ACMB1	3:1	0,50	25	240	18,3
	V	ACMB1	3½:1	0,50	0	125	12,0
	W	ACMB1	3½:1	0,50	5	87	10,3
15	X	ACMB1	3½:1	0,50	10	102	9,2
	Y	ACMB1	3½:1	0,50	15	130	10,7
	Z	ACMB1	3½:1	0,50	20	188	12,0
	AA	ACMB1	3½:1	0,50	25	220	14,4

20 La Tabla VI muestra el efecto de mantener la composición del vidrio la misma, pero alterando otras variables, específicamente la relación vidrio:ácido, la relación polvo: agua y el porcentaje de ácido tartárico. La composición del vidrio es la Nº 66 de la Tabla III, es decir, una composición

25 preferida según la invención. La clase de ácido, ACMB1, es equivalente a la PAA-1 descrita anteriormente.

TABLA VII

Nº	Poliácido, Ref	Relación vidrio: poliácido	Relación agua: polvo	Acido tartárico %	Tiempo gelificación medio(seg)	Tiempo fraguado medio(min.)
61A	ACMB1	3:1	0,67	11	88	9,4
B	ACMB1	3:1	0,50	11	80	9,8
C	ACMB1	3:1	0,33	11	93	11,2
D	ACMB1	5:1	0,67	11	77	9,0
E	ACMB1	5:1	0,50	11	70	8,2
F	ACMB1	5:1	0,33	11	48	6,8
G	ACMB1	3:1	0,50	0	67	7,1
H	ACMB1	3:1	0,5	5	57	6,9
I	ACMB1	3:1	0,5	10	80	7,6
J	ACMB1	3:1	0,5	15	110	9,8
K	ACMB1	3:1	0,5	20	143	12,1
L	ACMB1	3:1	0,5	25	138	16,0
M	ACMB1	5:1	0,5	0	74	7,7
N	ACMB1	5:1	0,5	5	57	7,3
O	ACMB1	5:1	0,5	10	53	6,8
P	ACMB1	5:1	0,5	15	87	8,3
Q	ACMB1	5:1	0,5	20	118	8,8
R	ACMB1	5:1	0,5	25	103	8,3
S	E7	3:1	0,5	11	88	8,2
T	E9	3:1	0,5	11	40	5,2

La Tabla VII es en general equivalente a la Tabla VI, pero muestra variaciones de la formulación N° 61, que es una formulación de la invención pero no comprendida en el intervalo preferido. E7 y E9 son ácidos poliacrílicos de viscosidades intrínsecas 0,28 y 0,45 respectivamente.

TABLA VIII

Nº	Tamaño de partículas (micras)	Gelificación (seg.)	Fraguado (min.)
61U	Menos que 45	55	7,2
61V	46-53	71	7,7
61W	54-75	80	9,0
61X	76-106	119	11,7

La Tabla VIII de nuevo se refiere a la formulación Nº 61, utilizada en las condiciones de la Tabla I (vidrio:ácido 5:1, polvo:agua 2:1, ácido tartárico 11 %) pero solo con intervalos de tamaño de partículas de polvo de vidrio estrechos.

TABLA IX

Nº	Poliácido, Ref	Relación vidrio ácido	Relación agua polvo	Acido tartárico %	Tiempo gelificación medio (seg)	Tiempo fraguado medio (min.)
14A	ACMB1	3:1	0,67	11	102	16,4
B	ACMB1	3:1	0,50	11	73	13,1
C	ACMB1	3:1	0,33	11	48	10,2
D	ACMB1	5:1	0,67	11	52	29,0
E	ACMB1	5:1	0,50	11	73	12,0
F	ACMB1	5:1	0,33	11	45	8,1
G	ACMB1	3:1	0,50	0	65	25,0
H	ACMB1	3:1	0,50	5	63	21,0
I	ACMB1	3:1	0,50	10	61	21,0
J	ACMB1	3:1	0,50	15	78	21,5
K	ACMB1	3:1	0,50	20	120	24,0
L	ACMB1	3:1	0,50	25	168	27,0

1	M	ACMB1	5:1	0,50	0	67	19,3
	N	ACMB1	5:1	0,50	5	28	8,1
	O	ACMB1	5:1	0,50	10	42	8,1
	P	ACMB1	5:1	0,50	15	60	11,2
5	Q	ACMB1	5:1	0,50	20	67	15,0
	R	ACMB1	5:1	0,50	25	87	14,5
	S	E7	3:1	0,50	11	101	23,6
	T	E9	3:1	0,50	11	38	24,0
	U	E11	3:1	0,50	11	25	13

10

La Tabla IX se refiere a la formulación 14 y es así solamente para comparación. E11 es un ácido poliacrílico de viscosidad intrínseca 0,69.

15

La información dada en las tablas anteriores se puede presentar en forma gráfica, y los dibujos que se acompañan se muestran en las Figuras 1 a 5, todas las cuales son gráficas de tiempos de gelificación en segundos además de tiempos de fraguado en minutos para las distintas composiciones según se muestran en las Tablas I-IX.

20

Los guarismos anotados en la Figura 1 se refieren a las formulaciones reseñadas en las tablas I-V, en tanto que éstas se pueden representar en la escala proporcionada.

25

Las formulaciones 1-35 de la Tabla I se anotan como guarismos escuetos. Las formulaciones de óxido de cinc 40-52 de la Tabla II, que tienen dos tiempos de fraguado se presentan como líneas verticales de la longitud precisa uniendo los dos tiempos de fraguado. Las formulaciones 60-94 de las Tablas III-V, de acuerdo con la invención se anotan como guarismos subrayados, estando doblemente subrayados los (66-68, 73-94) dentro del intervalo de fluor

30

1 preferido.

La línea OA une todos los puntos en los que el tiempo de fraguado es doce veces el tiempo de gelificación; la línea OB une los puntos en los que el tiempo de fraguado es seis veces el tiempo de gelificación. (Las líneas OC y OD unen los puntos en los que las relaciones de tiempos de fraguado:gelificación son 4:1 y 8:1 respectivamente. El recuadro EFGH define los tiempos de gelificación de 90-180 segundos y los tiempos de fraguado de 5-15 minutos, siendo estos los límites convencionales aproximados de la práctica médica. El recuadro JKLM define las condiciones de funcionamiento (110-150 segundos) y de fraguado (6-10 minutos) de los mejores vendajes P.O.P.

La Figura 2 en términos generales es similar a la Figura 1 pero presenta mayor campo en una escala menor. Claramente, los puntos dentro del campo de la "Figura 1" (mostrados en la Figura 2) no se han especificado, pero los guarismos de las Tablas I y II se representan con cruces y los guarismos de las Tablas III, IV y V con círculos, estando cruzados éstos para los del intervalo de fluor preferido y rellenados para los de las formulaciones de la Tabla V de relación vidrio:ácido 3:1. Las líneas OA, OB, OC y OD y los recuadros EFGH y JKLM se representan pero no se marcan.

El estudio de las Figuras 1 y 2 muestra:

(1) Las composiciones de comparación 1-52 tienen, en general, tiempos de gelificación mas cortos que los de las composiciones de la invención.

(2) Las composiciones de comparación tienen un intervalo mas amplio de tiempos de fraguado que las de la presente

1 invención.

5 (3) La relación de tiempos de fraguado:gelificación de las composiciones de comparación 1-52, en general, es 12:1 o mas, mientras que la de las composiciones de la invención es aproximadamente 6:1 o menos. Hay dos tendencias identificables, mejor vistas en la Figura 2, la de que los materiales de comparación no entran en el recuadro EFGH normal de la práctica manipulativa convencional mientras que los materiales de la invención caen totalmente dentro de éste y ciertamente próximo a la mejor práctica P.O.P. mostrada por el recuadro JKIM.

10 (4) Las líneas OC y OD cuando se cortan por el tiempo de gelificación de 50 segundos por ejemplo, indican que puede haber usos militares o de desastre potenciales de un molde resistente al agua, transparente a los rayos X, de peso ligero que endurece en 6, 8 o 10 minutos o algún periodo tan breve. Las composiciones de comparación, en tanto que proporcionan un material de rápido fraguado, solamente tienen un tiempo de gelificación de 20-40 segundos. Sin embargo, la presente invención puede proporcionar tales materiales especiales con un tiempo de gelificación normal de aproximadamente 60 segundos. Las desventajas de utilizar tal tiempo de gelificación (hacia el extremo inferior de utilidad) pueden ser compensadas por la ventaja de fraguado rápido, y las líneas OC y OD demuestran esto.

25 (5) Según se expone con más detalle anteriormente, la relación creciente vidrio:ácido desde 3:1 a 5:1 disminuye los tiempos de gelificación y fraguado. Para una verdadera comparación los círculos rellenos (formulaciones 84-94, Tabla V) deberían por tanto ser desplazados hacia el origen. Es-

30

1 to no afecta a la tendencia como muestra y ciertamente da
una población mas apretada de puntos representados por las
Tablas III-V.

5 Las Figuras 3, 4 y 5 muestran sucesivamente, en la
misma escala que se presenta en la Figura 1, el efecto so-
bre una composición preferida (66) una composición corres-
pondiente a la invención pero fuera del intervalo preferido
(61) y una composición de comparación (14) de la variación
de parámetros predominantemente tales como relación vidrio:
10 polímero, relación polvo:agua, y contenido en ácido tartá-
rico, y también en una menor extensión el tamaño de partí-
culas de vidrio y el peso molecular del polímero. Como an-
tes las distintas líneas de la Figura 1 se dibujan pero no
se marcan.

15 En general resultará evidente que los tiempos de ge-
lificación y fraguado de las composiciones 61 y 66, no obs-
tante modificados en los aspectos anteriores, generalmente
permanecen dentro, y en verdad se mueven mas bien dentro,
de las areas preferidas de la gráfica. Hasta la composición
20 61 de línea divisoria se puede tomar holgadamente en estas
regiones aceptables. Además, tienden a estar alrededor o
aun mas abajo de la línea que define la relación fraguado:
gelificación 6:1. Por otra parte, la composición de compa-
ración 14, cuando se modifica de modo similar da tiempos
25 de gelificación y fraguado todos fuera y en muchos casos
exageradamente fuera del area deseada, agrupándose alrede-
dor o excediendo en este caso los puntos la relación fragua-
do:gelificación 12:1.

30 Parece por lo tanto (aunque los solicitantes no desean
o intentan que esté limitado el alcance de sus reivindica-

1 ciones por cualquier hipótesis) que la composición de vidrio
es un factor regulador y que las otras variables son secundarias en sustancia.

5 Volviendo a las Tablas VI-IX, y a las Figuras 3-5
con mas detalle:

(1) Relación vidrio:ácido

66 A-D-G, B-E-H, C-F-I

y

61 A-D, B-E, C-F

10 todas muestran una disminución general de los tiempos de
gelificación y fraguado a medida que aumenta la relación
vidrio:polímero.

(2) Relación agua:polvo

66 A-B-C, D-E-F, G-H-I

15 y

61 A-B, C-D, E-F

de modo similar todas muestran una disminución general de
los tiempos de gelificación y fraguado a medida que disminuye
la relación agua:polvo.

20 (3) Contenido en ácido tartárico

66 J a O, 66 P a U, 66 V a AA

61 G a L, 61 M a R

25 Todas éstas muestran que los tiempos de gelificación
y fraguado se reducen inicialmente por adición de ácido tartárico
pero luego aumentan a medida que el porcentaje de ácido tartárico
se aumenta mas.

(4) Tamaño de partículas del vidrio

30 Las 61 U a X indican que cuanto menores son las partículas
del vidrio tanto mas activo es el sistema y mas cortos son los
tiempos de gelificación y fraguado.

1 (5) Naturaleza del ácido poliacrílico

La comparación de resultados utilizando los polímeros ACMB1, E7, E9 y E11 en la tabla sugiere que el aumento del peso molecular disminuye los tiempos de gelificación y fraguado. Sin embargo, un peso molecular demasiado alto aumenta la viscosidad del cemento indebidamente.

5 Si bien la discusión anterior ha atañido principalmente a los tiempos de gelificación y fraguado hay otros rasgos de estos materiales que también deben ser tratados. Estos son por ejemplo la resistencia a la tensión y (especialmente) la velocidad con que refuerza la resistencia; la permeabilidad al vapor húmedo y características relacionadas; y la transparencia a los rayos X.

10 Los vendajes de yeso de Paris se hacen durós en tres etapas:

15 (i) La masa pastosa yeso/agua, que contiene el agua necesaria para la reacción química y la necesaria para que sea trabajable, se hace no trabajable, probablemente porque la mayor parte de la hidratación se completa y los cristales de yeso se han depositado en su mayor parte. Este se citó anteriormente como "tiempo de funcionamiento".

20 (ii) El material fragua a sólido para proporcionar una "resistencia reciente" normalmente en 5-15 minutos, que corresponde a la terminación del proceso químico descrito en (i). Este se conoce aquí como el "tiempo de fraguado".

25 (iii) El molde sólido se hace mas duro debido a la evaporación del exceso de agua. Esto puede tardar desde unas pocas horas hasta uno o dos días, y se denominará como "tiempo de endurecimiento".

30 Al paciente se le puede dejar después de la etapa (ii), pero la resistencia de la funda es baja y es fácil

1 deteriorar la matriz húmeda hasta que el molde haya endurecido.

5 Los vendajes de acuerdo con la invención tienen un "tiempo de gelificación" similar en esencia al "tiempo de funcionamiento" para los vendajes P.O.P., seguido de un "tiempo de fraguado". Sin embargo, en esta etapa han conseguido una proporción alta de su resistencia final, y el subsiguiente tiempo de endurecimiento solo ayuda a éste en una proporción relativamente pequeña, concluyendo en cualquier caso mas rápidamente.

10 En general, las composiciones según se describen en las Tablas III-V alcanzan una resistencia a la tensión de aproximadamente dos veces los 42,2 Kg/cm² de los P.O.P y rápidamente (normalmente después de fraguar pero en cualquier caso aproximadamente en 5 o 6 horas) se muestran estar tan fuertes como los P.O.P después de 24 horas. Ciertas variaciones pueden afectar a la resistencia a la tensión, por ejemplo, el aumento en la relación vidrio:ácido, agua: polvo y en ácido tartárico, todos ellos disminuyen la resistencia a la tensión, si bien en el último caso el nivel normal de 5-15 % es provechoso y la relación no es lineal. Aumentando el peso molecular del ácido también aumenta la resistencia a la tensión. Sobre todo, sin embargo, puesto que la resistencia y la velocidad de adquisición de la resistencia está muy mejorada sobre el P.O.P hay mucha amplitud utilizable en las formulaciones.

25 La inmersión de un cilindro de 2,54 cm de diámetro de un material moldeado secado al aire fundamentado en la formulación 66, en agua destilada a 20°C durante una hora y durante 24 horas lleva en cada caso a una caída en la re-

30

1 sistencia a la tensión de aproximadamente el 8 %, siendo
medida la resistencia por la carga de rotura axial y siendo
tomada la media de una serie de formulaciones de una rela-
ción 3:1 vidrio:ácido con y sin el 5 % de agentes de anti-
5 contracción. Las comparaciones sobre la misma base con dos
moldes de P.O.P. muestran en un caso una pérdida de resis-
tencia de 25-30 % y en el otro una pérdida de resistencia
de 60-65 % en comparación con la del molde seco. La permea-
bilidad al vapor húmedo de los moldes de la invención es
10 aproximadamente la misma que la del P.O.P., lo que ofrece
la posibilidad de moldes que permitan al paciente que se
bañe sin que afecte perjudicialmente al molde.

La transparencia a los rayos X es con mucho mejor que
la del P.O.P. si bien el espesor del molde puede en cual-
15 quier caso ser menor. Los cementos de óxido de cinc/polia-
acrilato son virtualmente opacos a los rayos X.

A modo de ejemplo de fabricación de un vendaje:

Se disuelve hidroxipropil celulosa (2 %) en cloruro
de metileno. Se añade polvo de vidrio de la composición N^o
20 66 y tamaño de partículas inferior a 45 micras y ácido po-
liacrílico de tamaño de partículas inferior a 106 micras
hasta un contenido en sólidos de 50 %, siendo la hidroxipropil
celulosa el 4 % en peso de los sólidos; la masa pas-
tosa se coloca en una caja de aplicación con un doctor bla-
25 de flexible y barra de acalantar y se extienden sólidos con
una carga de 300 g/m² sobre un vendaje de gasa Leno de a-
proximadamente 9 metros de largo y 8 cm de ancho. Esta car-
ga es tal que los componentes de la gasa se revisten indi-
vidualmente, pero la mayor parte de los intersticios quedan
30 sin bloquear, para proporcionar buena capacidad de humecta-

1 ción. A continuación el vendaje se seca al aire.

A modo de ejemplo de una composición formulada para evitar la contracción:

5 Se preparan composiciones de cemento anhidro mezclando una parte en peso de ácido poliacrílico no especial (tamaño de partículas menor que 50 micras, peso molecular aproximadamente 200.000); 3 partes en peso de un vidrio de fluosilicatoaluminico cálcico obtenido por fusión a 1500°C de una mezcla de (en peso) 26,7 % de SiO_2 , 37,4 % de Al_2O_3 , 10 23,2 % de CaO (añadido como CO_3Ca) y 12,7 % de F_2Ca ; y 0,1 parte en peso de ácido tartárico especial junto con ClNa en las cantidades mostradas mas adelante. Cada cemento se mezcla con dos partes en peso de agua y se deja que frague. Después de 24 horas se determina la contracción lineal, 15 siendo los resultados como sigue:

Sin ClNa - 10,3 % de contracción lineal

Con 2,5 % de ClNa, referido al total de sólidos en peso
- 6,3 % de contracción lineal

Con 5, 0 % de ClNa - 3,6 % de contracción lineal

20 Los vendajes de entablillado fabricados según se describió anteriormente se ensayaron sin ClNa y con el 5 % de ClNa sumergiéndolos en agua y enrollándolos alrededor de matrices de 5 cm de diámetro. La contracción diametral fué de aproximadamente 5 % y 1 % respectivamente 24 horas después del endurecimiento. 25

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer en las siguientes

1

REIVINDICACIONES

1.- Un método para la preparación de una composición curable principalmente a base de vidrio, caracterizado porque comprende:

5

1) fundir una cochura que consta "estando referidos todos los porcentajes en peso al peso total de metales en la cochura, calculados como sus óxidos, más el peso de fluor en la cochura" de 25 a 35% en peso de sílice; 30 a 40 % en peso, calculado como alúmina, de alúmina o un precursor de esta; 15 a 30 % en peso, calculado como óxido cálcico, de óxido de calcio o un precursor de éste, y un compuesto que contiene flúor en cantidad para proporcionar hasta el 9 % en peso de flúor en el vidrio formado, siendo el contenido en calcio total, calculado como óxido de calcio, de 20 a 35 % en peso; a una temperatura de más de 1350°C para producir un vidrio que conste esencialmente de 25 a 35 % en peso de silicio calculado como sílice de 30 a 40 % en peso de aluminio calculado como alúmina, del 20 al 35% en peso de calcio, calculado como óxido de calcio y hasta el 9 % en peso de flúor;

10

15

20

2) combinar el vidrio de fluoraluminosilicato cálcico procedente de la etapa anterior con un ácido policarboxílico o un precursor polimérico del mismo y, opcionalmente, con un ácido policarboxílico orgánico o ácido hidroxicarboxílico en forma de partículas secas, una carga en partículas, un material en partículas cristalino inorgánico soluble en agua; para obtener una composición curable;

25

30

3) opcionalmente, asociar la composición procedente de la etapa anterior con un material soporte flexible

1 que es poroso y está provisto de interticios, adicionando, si se desea, hasta un 5 % de aglutinante basado en el conte
nido total de sólidos soportados.

5 2.- Un método según la reivindicación 1, caracteriza
do porque el precursor polimérico es un anhídrido de ácido policarboxílico.

10 3.- Un método según la reivindicación 2, caracteriza
do porque dicho polímero es un homopolímero de un (a) ácido monocarboxílico (b) anhídrido de ácido monocarboxílico (c) ácido dicarboxílico (d) anhídrido de ácido dicarboxílico, no saturados; o es un copolímero entre dos o más de (a) (b) (c) (d); o es un copolímero entre uno o más de (a) (c) o (d) y uno o más monómeros no saturados etilénicamente.

15 4.- Un método según la reivindicación 3, caracteriza
do, porque el ácido o el anhídrido es ácido acrílico, itacónico, mesacónico, citracónico o maleico, o un anhídrido del mismo.

20 5.- Un método según la reivindicación 3 o 4, caracte
rizado porque dicho copolímero está entre ácido acrílico y acrilamida o acrilonitrilo.

6.- Un método según la reivindicación 3 o 4, caracte
rizado porque dicho copolímero está entre ácido maleico y -
eter metil vinílico.

25 7.- Un método según la reivindicación 3 o 4, caracte
rizado porque dicho copolímero está entre uno de dichos anhídridos y etileno, propileno, buteno o estireno.

30 8.- Un método según la reivindicación 7, caracte
rizado porque dicho copolímero está entre anhídrido maleico y etileno.

1 9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el peso molecular del polímero está entre 1.000 y 1.000.000.

5 10.- Un método según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho peso molecular está entre 50.000 y 500.000.

 11.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material polimérico (2) es un poliácido en solución acuosa.

10 12.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el vidrio se encuentra en forma de partículas y el material polimérico en forma de partículas sólidas.

15 13.- Un método según la reivindicación 12, caracterizado porque la relación de peso vidrio: polímero es de 0,5:1 a 5:1.

 14.- Un método según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha relación es desde 1,5: 1 a 4,5 : 1.

20 15.- Un método según las reivindicaciones 12,13, o 14, caracterizado porque el ácido tiene un tamaño de partícula menor a 100 micras.

 16.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes se seleccionan de forma que, al contacto con el agua, den un tiempo de gelificación de 60 a 300 segundos.

25 17.- Un método según la reivindicación 16, caracterizado porque el tiempo de gelificación está entre 90 y 180 segundos.

30 18.- Un método según la reivindicación 16, caracterizado porque el tiempo de gelificación está entre 110 y 150 segundos.

1 19.- Un método según las reivindicaciones 16 a 18, ca
racterizado porque los componentes se seleccionan de forma
que, al contacto con el agua den un tiempo de fraguado de
hasta 20 minutos.

5 20.-Un método según la reivindicación 19 caracteriza
do porque el tiempo de fraguado está entre 5 y 15 minutos.

 21.- Un método según cualquiera de las reivindicacio
nes 16 a 20 caracterizado porque la relación de tiempo de fra
guado a tiempo de gelificación está entre 4: 1 a 8 : 1 y el
10 tiempo mínimo de gelificación es de 60 segundos.

 22.- Un método según cualquiera de las reivindica
ciones 12 a 21 caracterizado porque la composición compren
de además un ácido policarboxílico orgánico o ácido hidrox
carboxílico en forma de partículas secas.

15 23.- Un método según la reivindicación 22, caracte
rizado porque se agrega de 5 a 15 % en peso, basado en el peso
del material polimérico.

 24.- Un método según la reivindicación 22 o 23 caracte
rizado porque dicho ácido es ácido tartárico, succínico, oxá
20 lico, cítrico, ascorbico, glucónico o adipico.

 25.- Un método según cualquiera de las reivindicacio
nes 12 a 24, caracterizado porque ^{lo mismo} comprende además la adi
ción de una carga en partículas.

25 26.- Un método según la reivindicación 25, caracte
rizado porque dicha carga es sílice o alúmina.

 27.- Un método según cualquiera de las reivindica
ciones 12 a 26 caracterizado porque la composición comprende
además un material de partículas, cristalino inorgánico so
luble en agua.

30 28.- Un método según la reivindicación 27, caracte

1 zado porque dicho material es una sal de un metal alcalino
o alcalino-térreo y un ácido fuerte.

5 29.- Un método según la reivindicación 28, caracteri-
zado porque dicho material es una sal de un metal alcalino
y ácido clorhídrico.

30.- Un método según la reivindicación 29, caracteri-
zado porque la sal es cloruro de sodio.

10 31.- Un método según cualquiera de las reivindicacio-
nes 27 a 30, caracterizado porque se agrega de 2,5 a 10 % en
peso de dicho material cristalino inorgánico, basado en el
contenido total de vidrio y polímero.

15 32.- Un método según cualquiera de las reivindicacio-
nes 12 a 32, caracterizado porque comprende la fase adicional
de asociar la mezcla con un material soporte flexible que es
poroso o que está provisto de intersticios.

20 33.- Un método según la reivindicación 32, caracteri-
zado porque la asociación se realiza para proporcionar una
combinación de dos o más tipos de partículas situadas en
la superficie del, y/o dentro de los intersticios, del mate-
rial soporte flexible.

34.- Un método según la reivindicación 32, caracte-
rizado porque en la etapa (3) el material soporte son las -
fibras de un substrato de vendaje fibroso.

25 35.- Un método según la reivindicación 34, caracteri-
zado porque el peso del recubrimiento está entre 200 a 500
g/m².

30 36.- Un método según las reivindicaciones 34 o 35, ca-
racterizado porque el vendaje se hace de gasa, de algodón,
de tejido Leno.

1 37.- Un método según las reivindicaciones 34 o 35
caracterizado porque el vendaje está hecho de poliester.

5 38.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 37, caracterizados porque se incorpora además hasta un 5 % de un aglutinante basado en el contenido total de sólidos soportados.

 39.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el aglutinante es una hidroxialquil-celulosa.

10 40.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el aglutinante es una hidroxipropil-celulosa.

15 41.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 40, caracterizado porque la asociación de la etapa (3) se lleva a cabo poniendo en contacto el substrato de vendaje con una masa pastosa que contiene el vidrio el polímero y cualquier otro componente sólido de un líquido anhidro para cargar el vendaje, y posteriormente se deja que se evapore el líquido.

20 42.- Un método según la reivindicación 41, caracterizado porque el contenido de sólidos de la mezcla pastosa es superior al 50 %.

 43.- Un método según las reivindicaciones 41 o 42 caracterizado porque el medio líquido anhidro es un disolvente para el aglutinante.

25 44.- Un método según la reivindicación 41, 42 o 43, caracterizado porque el medio anhidro es cloruro de metileno.

30 45. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CURABLE

1 PRINCIPALMENTE A BASE DE VIDRIO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 1 de junio de 1977
BERNARDO UNGRIA
P/P/



10

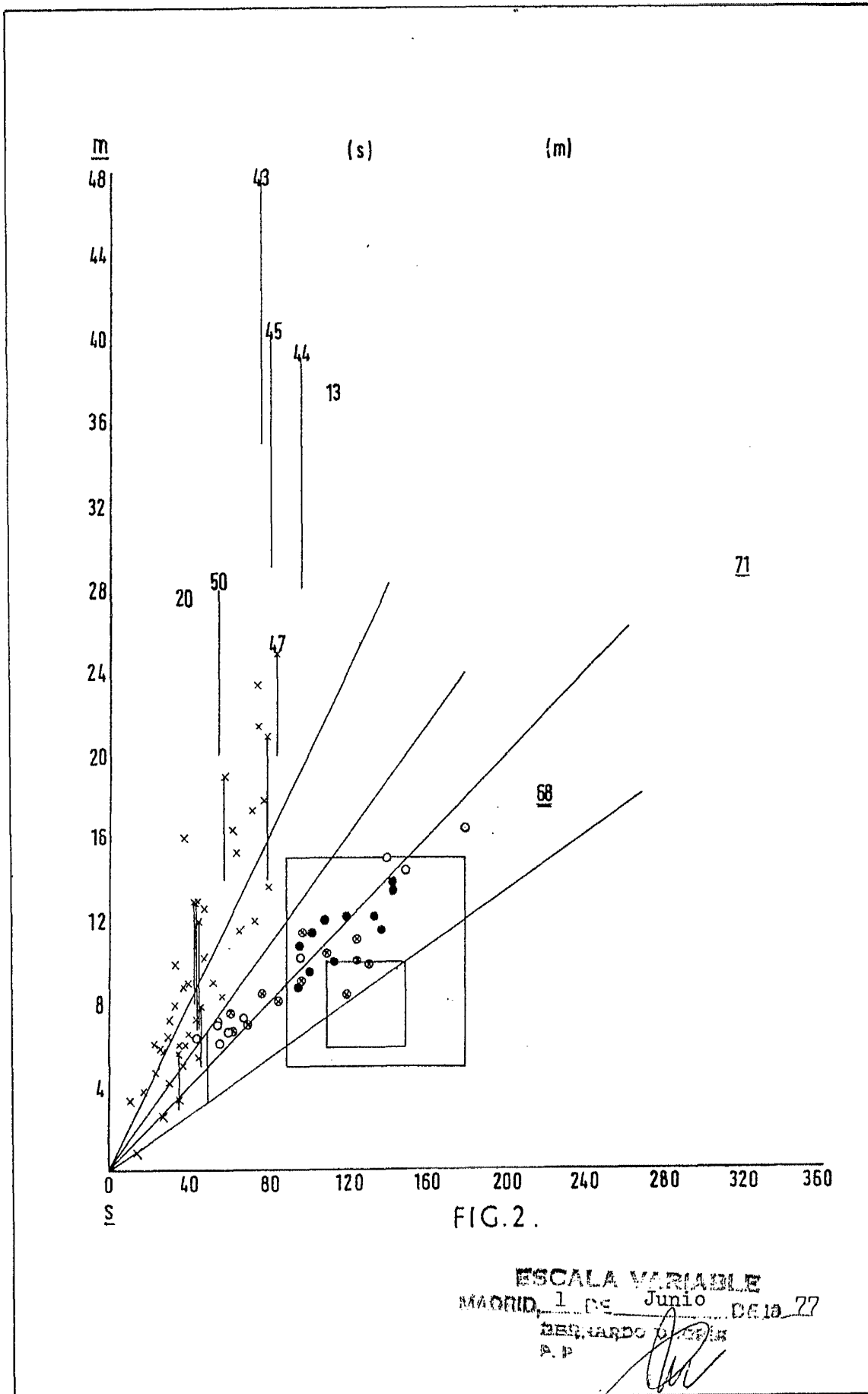
15

20

25

30

- 1) SMITH & NEPHEW RESEARCH LIMITED
- 2) PILKINGTON BROTHERS LIMITED



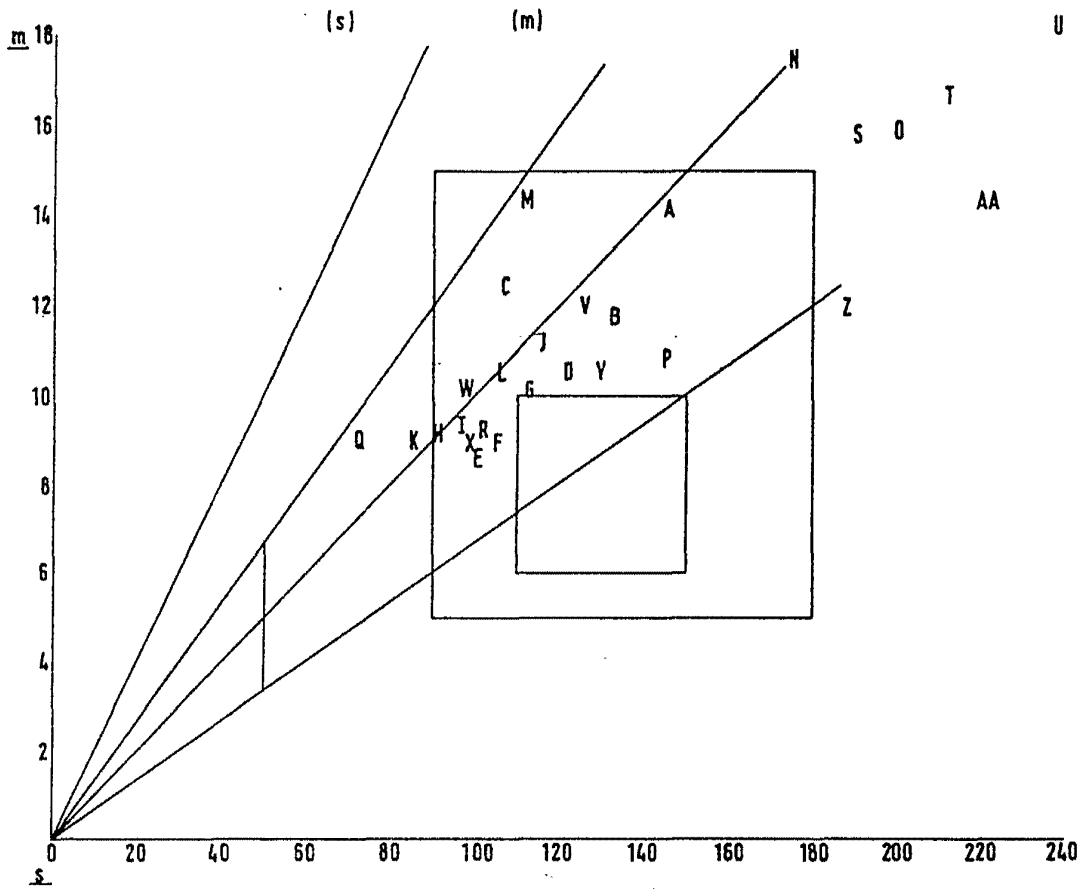


FIG. 3.

ESCALA VARIABLE
MADRID, 1 DE Junio DE 1977
BERNARDO UNCOYA
P. R.

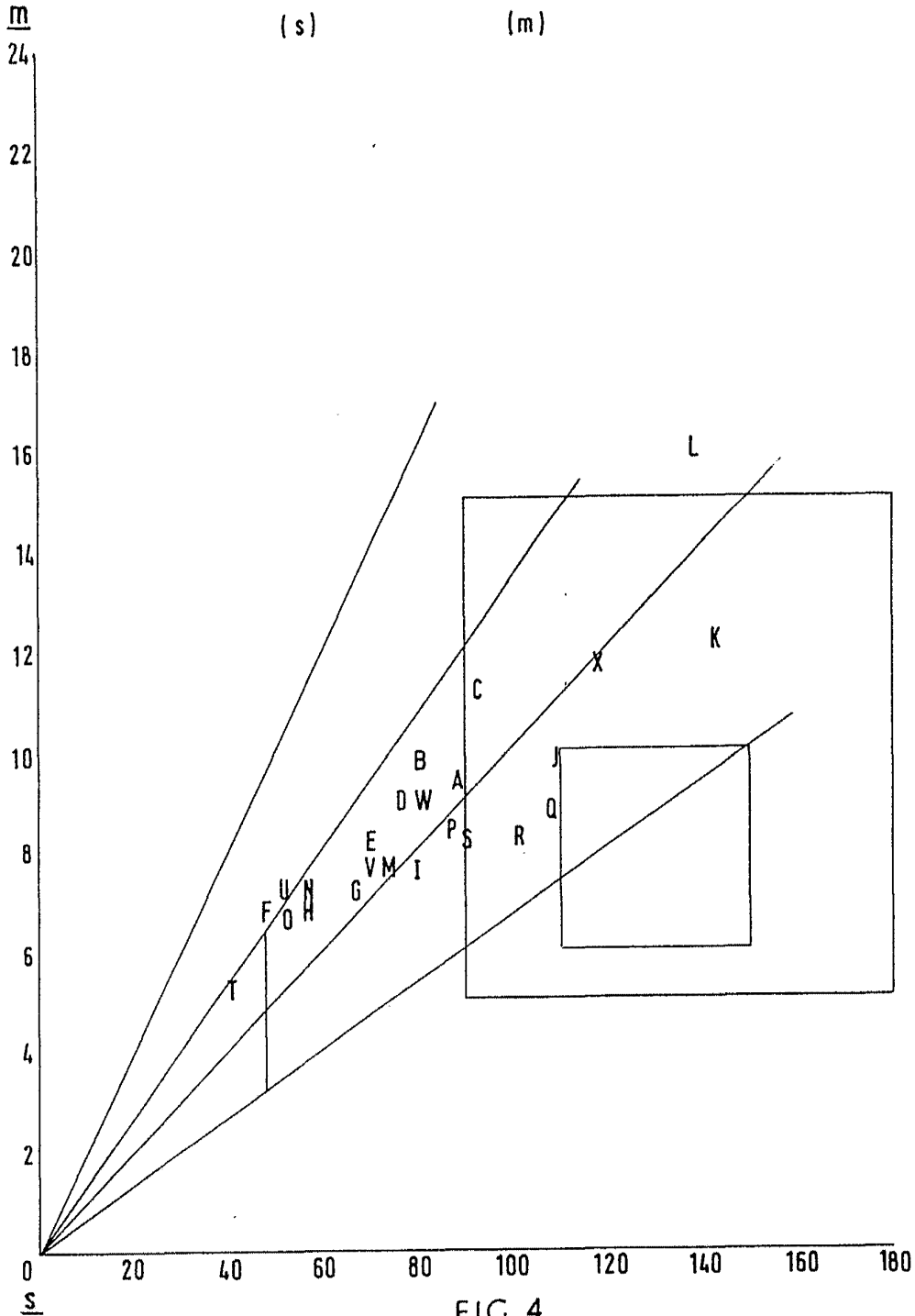


FIG. 4.

ESCALA VARIABLE
MADRID, 1 de Junio DE 19 77
BERNARDO ONGERIA
P. P.

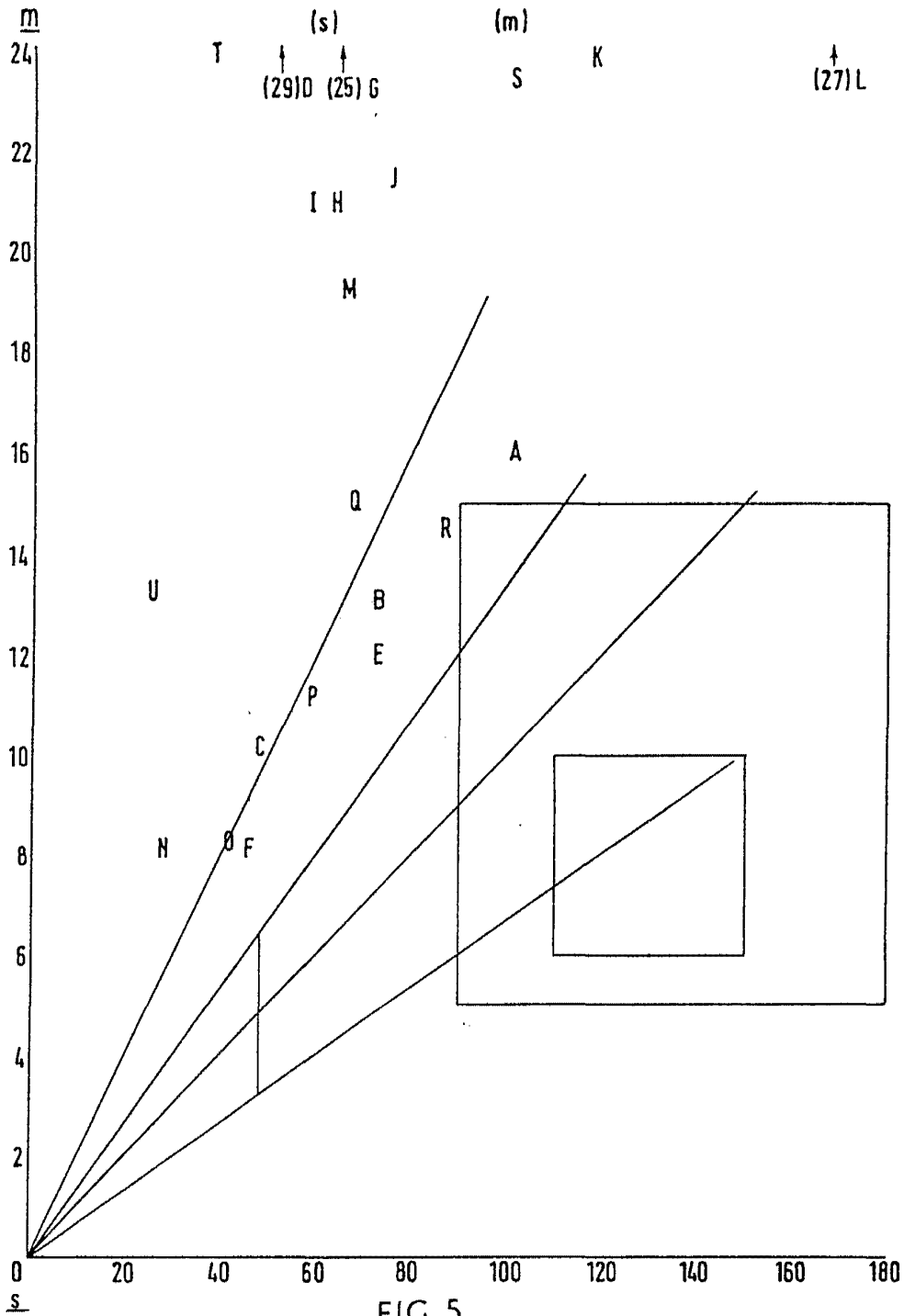


FIG. 5 .

ESCALA VARIABLE
MADRID, 1 de Junio DE 1977
BERNARDO TRUJILLO
P.F.