

19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 362 143**

21 Número de solicitud: 200931162

51 Int. Cl.:

B22C 1/18 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **14.12.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2011**

Fecha de la concesión: **14.05.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **25.05.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente: **25.05.2012**

73 Titular/es:
**UNIVERSIDAD DE MURCIA
AVDA. TENIENTE FLORESTA S/N
30003 MURCIA, ES**

72 Inventor/es:
**CORTES LILLO, OLGA;
CRESPO JIMENEZ, SUSANA y
GARCIA BALLESTA, CARLOS**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

54 Título: **COMPOSICIÓN PARA RESTAURACIONES DENTALES CON DIÓXIDO DE TITANIO RUTILO.**

57 Resumen:

Composición para restauraciones dentales con dióxido de titanio que comprende cemento tipo portland blanco y dióxido de titanio rutilo. Las composiciones de la invención exhiben, además de un color más blanco que las conocidas hasta la fecha, una mayor resistencia mecánica, lo cual las hace idóneas para su uso en aplicaciones de restauración dental.

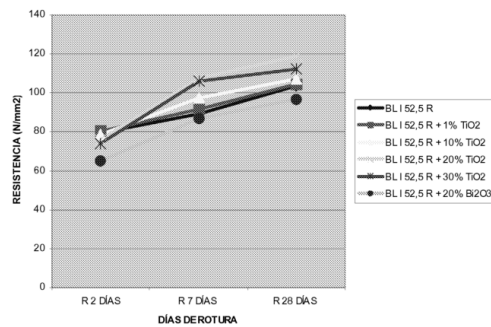


FIG. 1

ES 2 362 143 B1

DESCRIPCIÓN

Composición para restauraciones dentales con dióxido de titanio rutilo.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al campo de los cementos para uso odontológico, y concretamente a cementos para restauración dental.

10 **Técnica anterior**

El agregado de trióxido mineral (MTA) es un cemento con múltiples indicaciones en el campo odontológico, estando indicado en tratamientos de pulpotomía de dientes temporales, en apicoformación de dientes inmaduros, para reparación de perforaciones de furca y radiculares, así como en obturación a retro en cirugía periapical. Pero, aunque se ha investigado y empleado en múltiples y diversas intervenciones en el ámbito odontológico, anteriormente no se ha indicado ni planteado su uso como material de restauración dental (Torabinejad y cols., 1995 b, 1997 y 1999; Torabinejad y Chivian, 1999).

Para este fin existe un preparado comercial, el MTA Proroot[®] blanco y gris (Maillefer-Dentsply/Tulsa Dental), y recientemente se ha empezado a comercializar en España el MTA Ángelus[®] (Londrina, PR, Brasil - Sao Paulo). Las patentes del MTA Proroot[®] (US5,415,547 y US5,769,638) lo describen como un cemento portland tipo I con óxido de bismuto añadido (Torabinejad y White, 1995 b y c). Como consecuencia de este descubrimiento, se han publicado numerosos artículos en los que se compara la composición y propiedades del MTA y las del cemento portland, obteniéndose resultados similares para ambos materiales. Este preparado comercial posee grandes cualidades, pero no por ello deja de tener una serie de inconvenientes como son su difícil manejo y transporte, o su elevado tiempo de fraguado. Además presenta bajas resistencias; la fuerza de compresión del MTA es baja, de 40 Mpa a las 24 horas, aumentando a 67 Mpa a los 21 días la cual, aunque algo menor, podría equivaler a la del óxido de zinc eugenol con reforzamiento de polímero (IRM) y Super-EBA, siendo mucho menor que la de la amalgama (Torabinejad y cols, 1995 a). Por este motivo no podemos pensar en una indicación del mismo exponiéndose a las fuerzas de masticación (Lee y cols; 1993; Torabinejad y cols; 1993, 1997 y 1999; Schwart y cols; 1999; Camilleri y cols; 2005).

Además, el MTA, por su composición química, tiene el inconveniente de que puede provocar clínicamente una decoloración de la estructura dentaria, por lo que se recomienda que sea utilizado en el espacio del conducto radicular y cámara pulpar que se encuentra apicalmente a la línea gingival o cresta ósea (Lee y cols., 1993; Torabinejad y cols., 1997; Torabinejad y Chivian, 1999; Schwartz y cols, 1999).

Por último, el coste económico del MTA es elevado, de aprox. 60 euros un sobre de un gramo).

En la presente invención, los inventores han desarrollado un nuevo cemento para restauración dental que supera los inconvenientes de los cementos conocidos. Este nuevo cemento sería el resultado de sustituir el óxido de bismuto del MTA por dióxido de titanio rutilo en una nueva composición para restauración dental, que en consecuencia comprendería cemento tipo portland (preferiblemente CEM BL I 52,5 R, Cemex[®], España) al que se añade entre, preferiblemente, un 1% y un 40% de dióxido de titanio rutilo en peso; más preferiblemente entre 20% y 40% en peso, y lo más preferiblemente alrededor de un 30% en peso, de dióxido de titanio rutilo sobre el peso total de la composición.

El dióxido de titanio tiene las ventajas de ser biocompatible, con múltiples aplicaciones en odontología y medicina (medicamentos, pastas de dientes, otro tipo de cementos dentales como es el Vitapex[®], etc.) y es radiopaco al igual que el óxido de bismuto. Pero con el óxido de bismuto las resistencias del cemento disminuyen, mientras que, por el contrario, el dióxido de titanio produce el resultado sorprendente de mejorarlas. Además el óxido de bismuto es un pigmento amarillo, mientras que el dióxido de titanio es un pigmento blanqueante, con el potencial de dar una coloración más estética al cemento. Por último, el dióxido de titanio es considerablemente más económico que el radiopacificador óxido de bismuto (6 euros por saco de 1 kg frente a aprox. 180 euros) (Jürgen y cols., 1889).

55 **Descripción detallada de las composiciones de la invención**

Los inventores de la presente invención, por tanto, han desarrollado un agregado mineral con cemento portland y dióxido de titanio rutilo como alternativa al óxido de bismuto, con las ventajas de que el dióxido de titanio es un compuesto biocompatible y radiopaco, al igual que el óxido de bismuto, pero con el resultado de mejorar las propiedades físico-mecánicas del cemento, lo que permitiría su utilización en otras indicaciones como son restauraciones provisionales o muñones.

El agregado mineral con dióxido de titanio de acuerdo con la invención tiene la siguiente composición: Cemento Portland al que se añade entre, preferiblemente, un 1% y un 40% de rutilo; más preferiblemente entre 20% y 40%, y lo más preferiblemente alrededor de un 30% de dióxido de titanio rutilo en peso sobre el peso de la composición total. En los ejemplos experimentales aquí descritos se utilizó Cemento Portland CEM BL I 52,5 R, de Cemex[®], España, y TiO₂ Rutilo, de Laboratorios Manuel Riesgo S.A, España.

Para fabricar las composiciones de la invención, los componentes citados se introdujeron en un recipiente cerrado y se agitaron para lograr una mezcla lo más homogénea posible. Para la mezcla se empleó agua destilada estéril. Los inventores realizaron distintos ensayos experimentales con diferentes cantidades de agua en la mezcla, determinando que los valores más preferibles de agua para que la mezcla quedara con una consistencia adecuada y manejable eran entre el 30% y 40% en peso de la composición total; más preferiblemente entre el 31% y 36%, y lo más preferiblemente alrededor del 35,71% en peso de la composición total. Posteriormente, se esterilizó el material en un autoclave de vapor a 130° durante 20 minutos.

Ejemplos experimentales

Los inventores han realizado estudios de resistencias siguiendo las normas UNE 80.101/88 EN 196-1 (Método de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas). Para ello probaron con varios prototipos: uno con cemento portland con un 20% de dióxido de bismuto (prototipo de composición muy similar a la del MTA comercial), cemento portland sólo, y con 4 prototipos más de acuerdo con la invención, basados en cemento portland con dióxido de titanio al 1, 10, 20 y 30% respectivamente.

Se hicieron probetas de cemento sólo y con los cementos prototipo. Se amasaron mecánicamente y se vertieron en un molde de acero de 4 cm de alto x 4 cm de ancho x 16 cm largo con tres compartimentos por cada material, para romperlos a las 7 horas, 24 horas, y 72 horas. Las composiciones amasadas se insertaron en una máquina compactadora normalizada; el molde que contenía las probetas se conservó en atmósfera húmeda y se desmoldaron a las 24 horas. Las probetas desmoldadas se sumergieron inmediatamente en agua a 20°C y una humedad relativa superior al 90% hasta el momento de los ensayos de resistencia, en el que se le dio un golpe seco para romper a flexión cada probeta en dos mitades, colocándose cada una en una máquina universal de ensayos de roturas (Ibertest, VTIL Rotor A) que muestra la fuerza máxima para la rotura de los materiales ensayados expresada en N/mm² (MPa).

Las resistencias publicadas del MTA Proroot® a los 21 días son de 67 Mpa (Torabinejad y cols, 1995 a), mientras que las resistencias obtenidas por las composiciones de la invención a los 28 días fueron de 118,7 Mpa para el prototipo con un 20% de dióxido de titanio y de 112,2 Mpa para el prototipo con un 30% de dióxido de titanio, por lo que se obtiene un incremento de casi el 100% en la resistencia de las composiciones de la invención con respecto a las publicadas para el MTA.

Los resultados obtenidos se expresan en el cuadro siguiente:

Muestra		Composición			Resistencia		
Nº Mezcla	Muestra	Cemento (g)	Óxido (g)	Agua (g)	A los 2 días (N/mm ²)	A los 7 días (N/mm ²)	A los 28 días (N/mm ²)
1	BL I 52,5 R (ejemplo comparativo)	1800	0	547	79,3	88,9	103,2
2	BL I 52,5 R + 1% TiO ₂	1782	18	554	80,1	91,2	104,3
3	BL I 52,5 R + 10% TiO ₂	1620	180	515	78,5	97,5	106,9
4	BL I 52,5 R + 20% TiO ₂	1440	360	482	75,5	107,4	118,7
5	BL I 52,5 R + 30% TiO ₂	1260	540	450	73,7	105,9	112,2
6	BL I 52,5 R + 20% Bi ₂ O ₃ (ejemplo comparativo)	1440	360	487	64,9	86,5	96,4

Según se desprende de la Tabla, el cemento portland con óxido de bismuto (que es el pigmento añadido al cemento en la composición del MTA comercial) presenta las peores resistencias de todos los materiales ensayados, concluyéndose que el óxido de bismuto añadido al cemento disminuye las resistencias del mismo. Por el contrario, al utilizar como pigmento el dióxido de titanio rutilo añadido al cemento portland, no sólo no disminuyen las resistencias, sino que aumentan. Esto se puede observar gráficamente en la Figura 1 anexa.

Torabinejad y cols, afirman que la fuerza de compresión del MTA no es importante teniendo en cuenta que el MTA en sus aplicaciones no está directamente en contacto con las presiones oclusales (Torabinejad y cols., 1995 a). Por el contrario, según Coomaraswamy y cols, la fuerza de compresión del cemento es un factor importante en tanto en cuanto es un indicador de la calidad y longevidad del mismo (Coomaraswamy y cols., 2007). Takahashi y cols, propusieron la relación entre una menor fuerza compresiva y una mayor porosidad y exacerbación de la producción de cracks que existen inevitablemente en el fraguado inicial (Takahashi y cols, 1997). En el estudio de Coomaraswamy se vió como al aumentar el porcentaje de óxido de bismuto en el cemento portland se incrementó la porosidad además de disminuir las resistencias, de acuerdo con el artículo de Takahashi (Takahashi y cols, 1997; Coomaraswamy y cols., 2007).

En consecuencia, una vez los inventores han demostrado que las composiciones de la invención casi doblan las resistencias del MTA, es posible afirmar que estas composiciones dan lugar a una mejora sustancial en la calidad y longevidad de las mismas con respecto al MTA comercial.

Además, es posible pensar que, si el cemento con dióxido de titanio tiene mejores resistencias, posiblemente tendrá también menor porosidad y producirá menos cracks durante el fraguado.

Por otra parte, con las composiciones de la invención, los inventores han comprobado empíricamente que la consistencia varía notablemente con respecto a la que tiene el MTA comercial, volviéndose un material más plástico, más adherente y menos arenoso. Con esto se mejora sensiblemente el manejo del producto y, teniendo en cuenta su consistencia, es previsible que su adhesión sea mejor que la del MTA. Sin olvidar que, con las composiciones de la invención -que como es obvio son más blancas- es posible su utilización para las mismas indicaciones sin el inconveniente de las tinciones que se observan con el MTA.

Bibliografía

- 1) **Camilleri J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR.** (2005 b). The chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use. *Int Endod J* 38 (11):834-42.
- 2) **Coomaraswamy Kristian S; Philip J. Lumley y Michael P. Hofmann.** (2007). Effect of bismuth oxide radioopacifier content on the material properties of an endodontic Portland cement-based (MTA-like) system. *J Endod* (33) 3:295-298.
- 3) ISO 10993-5. (1999). *International standard*. Biological evaluation of medical devices- Part 5: Test for *in vitro* cytotoxicity.
- 4) Jürgen **Kischkewitz**, Bayer AG. Bismuth pigments. (1998). Dioxide titanium. En: Gunter Buxbaum. Industrial inorganic pigments. New York. Ed. Wiley-VC :43-70.
- 5) **Lee S, Monsef M, Torabinejad M.** (1993). Sealing ability of a Mineral Trioxide Aggregate for repair of lateral root perforations. *J Endod* 19 (11):541-4.
- 6) **Torabinejad M, Watson TF, Pitt Ford TR.** (1993). Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material. *J Endod* 19: 591-5.
- 7) **Torabinejad M, Hong CU, Mc Donald F, Pitt Ford TR.** (1995a) Physical and Chemical Properties of a new root-end filling material. *J Endod* 21(7):349-53.
- 8) **Torabinejad M, White DJ.** (1995b). Tooth filling material and method of use. U.S. Patent No. 5,415,547.
- 9) **Torabinejad M, White DJ.** (1995c). Tooth filling material and method of use. U.S. Patent No. 5,769,638.
- 10) **Torabinejad M, Pitt Ford TR, McKendry J, Abedi HR, Miller DA, Kariyawassam SP.** (1997). Histologic assessment of Mineral Trioxide Aggregate as a root-end filling in monkeys. *J Endod* 23(4):225-8.
- 11) **Torabinejad M, Chivian N.** (1999). Clinical applications of mineral trioxide aggregate. *J Endod* 25:197-206.
- 12) UNE-EN 196-1. (1996). Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- 13) UNE 80117. (2001). Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación del color en los cementos blancos.

14) **Schwartz RS, Mauger M, Clement D, Walker WA.** (1999). Mineral Trioxide Aggregate: a new material for endodontics. *J Am Dent Assoc* 130:967-75.

5 15) **Kim TI, Han JH, Lee IS, Lee KH, Shin MC, Choi BB.** (1997). New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion and properties and cytotoxicity. *Biomed Mater Eng* 7:253-63.

16) **Pistorius A, Willershausen B, Briseño Marroquin B.** (2003). Effect of apical root-end filling materials on gingival fibroblasts. *Int Endod J* 36(9):610-5.

10 17) **Peltola M, Salo T, Oikarinen K.** (1992). Toxic effects of various retrograde root filling materials on gingival fibroblasts and rat sarcoma cells. *Endod Dent Traumatol* 8:120-4.

15 18) **Takahashi T, Yamamoto M, Ioku K, Goto S.** (1997). Relationship between compressive strength and pore structure of hardened cement pastes. *Adv Cem Res* 9:25-30.

19) **Wataha JC, Malcom CT** (1995). Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 8:9-14.

20 20) **Wang JY, Tsukayama DT, Wicklund BH, Gustilo RB.** (1996). Inhibition of Tand B cell proliferation by titanium, cobalt, and chromium: role of IL-2 and IL-6. *J Biomed Mater Res* 32:655-61.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición para restauraciones dentales que comprende cemento tipo Portland blanco y entre 1% y 40% en peso de dióxido de titanio rutilo sobre el peso de la composición total.
2. Composición para restauraciones dentales según la reivindicación 1, en la que la composición comprende entre 20% y 40% en peso de dióxido de titanio rutilo sobre el peso de la composición total.
- 10 3. Composición para restauraciones dentales según la reivindicación 2, en la que la composición comprende alrededor de un 30% en peso de dióxido de titanio rutilo sobre el peso de la composición total.
4. Composición para restauraciones dentales según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además entre 30% y 40% en peso de agua sobre el peso de la composición total.
- 15 5. Composición para restauraciones dentales según la reivindicación 4, que comprende entre 31% y 36% en peso de agua sobre el peso de la composición total.
- 20 6. Composición para restauraciones dentales según la reivindicación 5, que comprende alrededor de un 35,71% en peso de agua sobre el peso de la composición total.
7. Método para preparar una composición para restauraciones dentales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores que comprende las etapas de:
- 25 - introducir el cemento tipo portland blanco, el dióxido de titanio rutilo y el agua en un recipiente cerrado,
- agitar hasta homogeneizar la mezcla; y
- esterilizar la composición en un autoclave de vapor a 130°C durante 20 minutos.
- 30 8. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores para la restauración dental.
9. Uso según la reivindicación 8 anterior en restauraciones dentales provisionales o muñones.

35

40

45

50

55

60

65

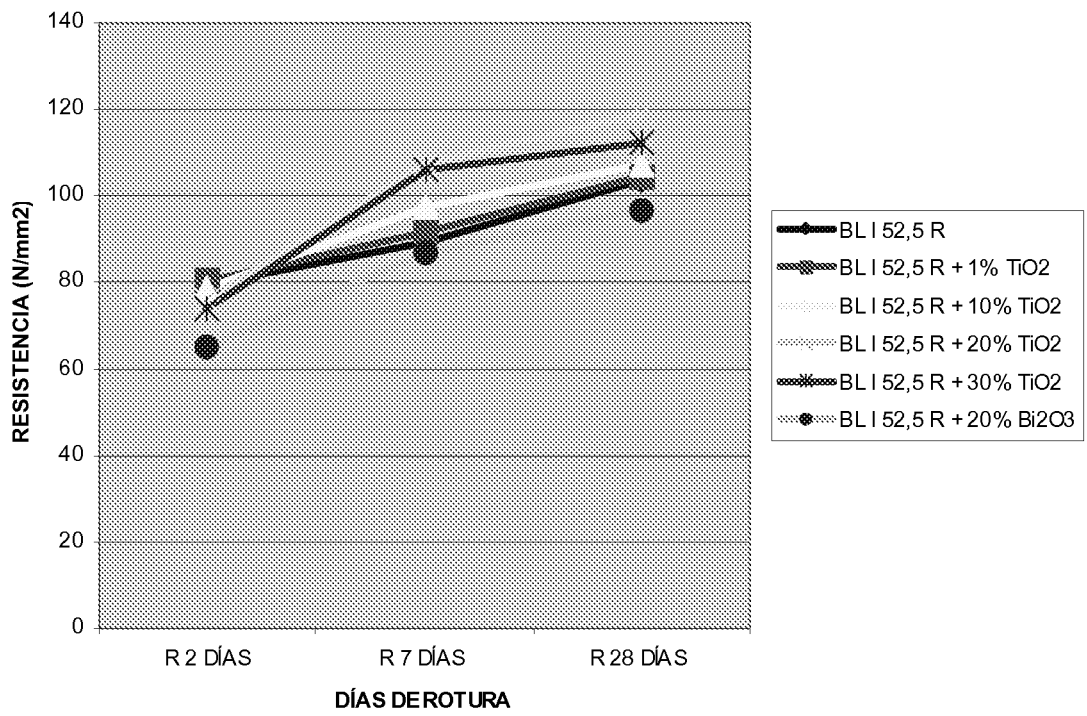


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931162

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 495725 A (BAKER & CO.) 18.11.1938, columna 4, líneas 89-92; reivindicaciones 1-2.	1-9
A	BASE DE DATOS EPODOC EN EPOQUE, JP 316773 A (TDK CORP.) 17.07.1991, resumen.	1-9

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
12.04.2011

Examinador
J. García Cernuda Gallardo

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B22C1/18 (2006.01)

C04B28/04 (2006.01)

C04B22/06 (2006.01)

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

B22C, 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: 12.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	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 se publica.

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	GB 495725 A (BAKER & CO.)	18.11.1938
D02	BASE DE DATOS EPODOC EN EPOQUE, JP 316773 A (TDK CORP.) 17.07.1991, resumen.	

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 para restauraciones dentales que comprende cemento tipo Portland blanco y entre 1% y 40% en peso de dióxido de titanio rutilo (reiv. 1). También se establece un contenido entre 30% y 40% de agua (reiv. 4) y un método para preparar la composición (reiv. 7) mediante agitación y esterilización, así como su uso en odontología (reivs. 8 y 9).

El documento D01 en sus tres primeras reivindicaciones hace referencia a una composición mejorada que comprende un cemento hidráulico y un componente refractario de óxido de titanio. En la reiv. 2 se establece que el contenido de compuesto de titanio es de 0,1 a 15%. En la columna 4 líneas 89-93 se dice que el aglutinante puede ser cemento Portland. Es un producto cuya composición anticipa la parte caracterizadora de la solicitud, pero referido a moldes para metales de uso dental, no de restauraciones dentales, por lo que no afecta a la novedad o actividad inventiva de la solicitud.

El documento D02 se refiere a una composición y material para cuerpos vivos, para uso dental, que incluye un compuesto de cemento Portland y con un compuesto del grupo de silicato de calcio que puede contener al menos tipo de óxido que incluye dióxido de titanio. No se expresan cantidades de sus componentes en este resumen.

Se considera que la solicitud en sus reivindicaciones 1-9 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva, según los arts. 6.1 y 8.1 de la L.P.