



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-123306

54. TÍTULO Composición de Carbomero de vidrio de autoendurecimiento

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE Stichting Glass For Health

DOMICILIO The Netherlands

74. APODERADO Dilia Rodriguez D'Almeida

22. BOGOTÁ, D. C., Dic 5/05

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: STICHTING GLASS FOR HEALTH Dirección: J. Van Maerlantlaan 9, NL-2343 JX OEGSTGEEST the Netherlands Nacionalidad o domicilio: the Netherlands Lugar de constitución: the Netherlands		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO <u>Cual</u>
	Teléfono: Fax: E. Mail:		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. VAN DEN BOSCH, Willem Frederik. 2. VAN DUINEN, Raimond Nicolaas Bruno Dirección: 1. J. Van Maerlantlaan 9, NL-2343 JX OEGSTGEEST the Netherlands. 2. A. Kropholterstraat 17 NL-2552 XV DEN HAAG the Netherlands Nacionalidad o Domicilio: 1.HOLANDES. 2.HOLANDES		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/NL 2004/000396 Fecha: Junio 3, 2004 Publicación Internacional No.WO 2004/108095 A1 Fecha: Diciembre 16, 2004			
6) Título (54) COMPOSICION DE CARBOMERO DE VIDRIO DE AUTOENDURECIMIENTO			
7) Clasificación Internacional: A 6112 6/06 ; 6/093			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐ Europa ☐ ☐ US ☐	Junio 5, 2003 Junio 5, 2003	03076770.1 60/476.903
9) Comprobante de pago N°. 05-79.895 Fecha: OCTUBRE 14, 2005 Comprobante de pag N°.05-91.290 Fecha: NOVIEMBRE 29, 2005 Comprobante de pago N°.05-90.615 Fecha: NOVIEMBRE 25, 2005			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

P-222
24

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 79,895
FECHA : OCTUBRE 14 DE 2005

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05121386 00000000 Folios: 49
Fecha (MM): 2005-12-05 16:59:27
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NUCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** C O N S I G N A C I O N *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
CLARKE NOBET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	45331664	13/10/2005	5,064,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	05 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	371,000.00
		TOTAL :	\$ 371,000.

SON: TRESCIENTOS SETENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

7-722
3 8X

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 91,290
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

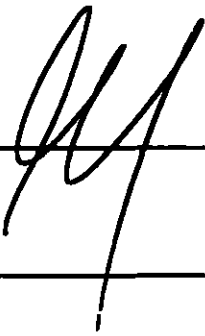
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE NOBET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	42212697	29/11/2005	6,780,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-00	PRORROGA DE TERMINOS	66,000.00
		31 PRORROGA DE TERMINOS	66,000.00
		TOTAL :	\$ 66,000.00

SON: SESENTA Y SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 90,615
FECHA : NOVIEMBRE 25 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE NOBET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	42212701	25/11/2005	4,397,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	21 CERTIFICACIONES
			10,000.
		TOTAL :	\$ 10,000.00

SON: DIEZ MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

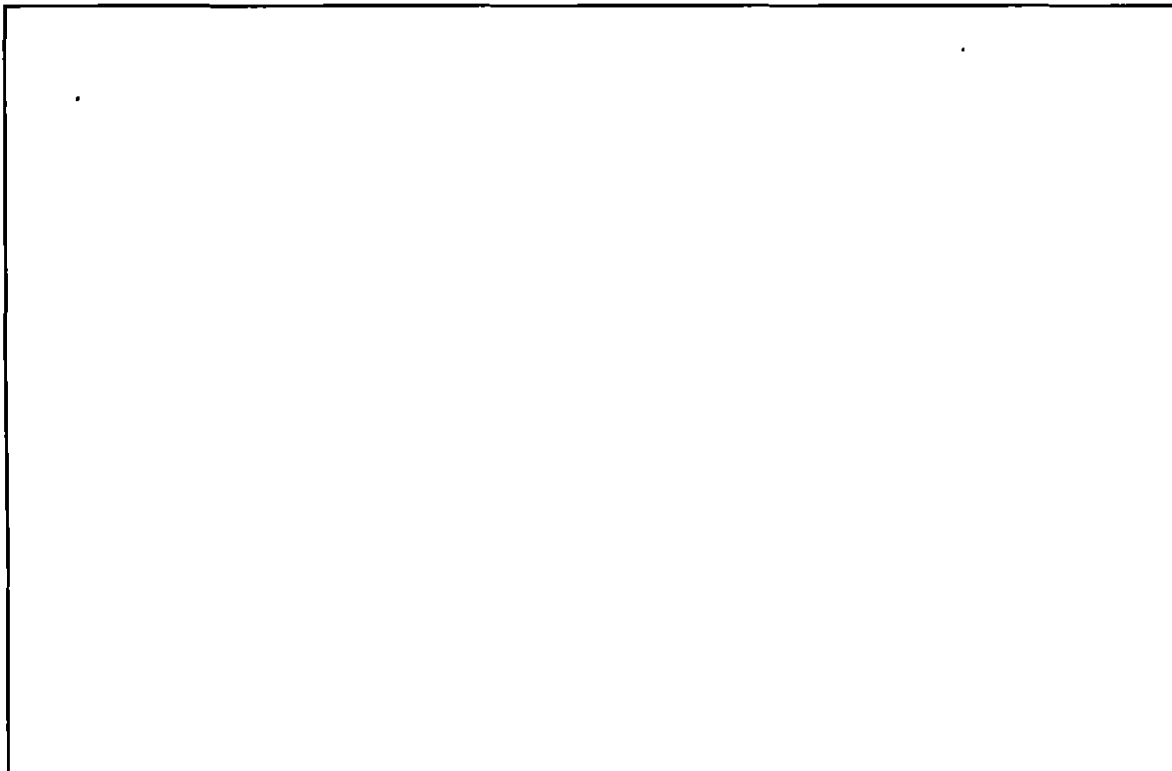
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

10)

ANEX S

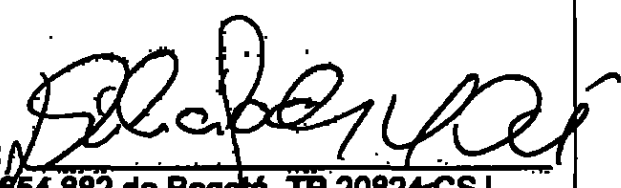
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros:
1. Informe de búsqueda, corrección del nombre del inventor

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente.

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: 
C.C: 41.654.882 de Bogotá JP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



INTERNATIONAL BUREAU OF PATENT COOPERATION
358, RUE DE LA PATENTE
CH-1202 GENEVE 20
SWITZERLAND

(43) International Publication Date
16 December 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/108095 A1

(51) International Patent Classification: A61K 6/06

(21) International Application Number:
PCT/NL2004/000396

(22) International Filing Date: 3 June 2003 (03.06.2004)

(23) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
03076770.1 5 June 2003 (05.06.2003) EP
60475.903 5 June 2003 (05.06.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): STICHT-
ING GLASS FOR HEALTH (NL/NL); J. Van Maartland-
laan 9, NL-2343 JX Oegstgeest (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): VAN DEN BOSCH,
Willem (NL/NL); J. Van Maartlandlaan 9, NL-2343 JX
Oegstgeest (NL); VAN DUINEN, Raymond, Nicolaas,
Bruno (NL/NL); A. Krophollerstraat 17, NL-2552 XV
Den Haag (NL).

(74) Agents: VAN WESTENBRUGGE, Andries et al.; Ned-
erlandisch Octroobureau, Schaveningseweg 82, P.O. Box
39720, NL-2502 LS The Hague (NL).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SELF HARDENING GLASS CARBOMER COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention relates to a self hardening glass carbomer composition obtainable by treating a fluorosilicate glass powder with: (a) a poly(dialkylsiloxane) having terminal hydroxyl groups, wherein the alkyl groups contain 1 to 4 carbon atoms, (b) an aqueous acid solution, and (c) separating the treated fluorosilicate glass powder from the aqueous acid solution. The glass carbomer compositions according to the invention have for example good toughness and strength and excellent fluoride release. In addition, the glass carbomer compositions according to the invention do not show shrinkage or expansion, an essential property for providing fillings for cavities having high strength and long durability. Moreover, the glass carbomer composition according to the present invention has a lower sensitivity towards abrasion and wear, a greater stiffness, a smoother surface, a better colourfastness, a better adherence to e.g. bone tissue and a lower water sensitivity.

WO 2004/108095 A1

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

1

SELF HARDENING GLASS CARBOMER COMPOSITION**FIELD OF THE INVENTION**

5 The present invention relates to a glass carbomer cement having improved properties, a method for preparing said glass carbomer cement and the use of said glass carbomer cement in clinical and dental applications including high stress applications, e.g. tooth restoration, dentine replacement, crown core build-ups, i.e. as bone and dental cement, and industrial applications.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

Glass ionomer cements are known in the art and are used for already a considerable period of time in clinical and dental applications, e.g. as a permanent
15 filling material. For example, US 4.376.835 that is incorporated by reference herein discloses a calcium aluminium fluorosilicate glass powder having a average particle size of at least 0.5 μm , a depleted calcium level at the surface of the powder particles relative to the calcium level present in the core region of the powder particles, a ratio of the Si/Ca atomic ratio at the surface of the powder particles and the Si/Ca atomic ratio
20 in the core region of the powder particles of at least 2.0, wherein the calcium content increases asymptotically from the surface to the core region. The calcium aluminium fluorosilicate glass powder according to US 4.376.835 has a reduced water sensitivity during and after the setting reaction and is used in a self-hardening glass ionomer cement comprising an aqueous mixture of said calcium aluminium fluorosilicate glass
25 powder, a polycarboxylic acid and a chelating agent, wherein the polycarboxylic acid catalyses the setting or hardening reaction of the calcium aluminium fluorosilicate glass powder and the chelating agent accelerates and improve the setting or hardening reaction.

US 5.063.257, incorporated by reference herein, addresses for example the
30 disadvantages of some glass ionomer cements known in the art. One of the most important disadvantages of these materials is that the setting or hardening reaction is difficult to control thereby leading to cements that are embrittled at the surface and therefore have a reduced strength. US 5.063.257 provides a solution for this problem by

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

2

employing a glass ionomer cement composition comprising a fluorosilicate glass powder, a polymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid, e.g. poly(acrylic acid), a polymerisable organic compound having unsaturated carbon-carbon bonds, a polymerisation catalyst, water, a surface active agent and a reducing agent. The setting or hardening of this composition occurs by the usual neutralisation reactions of the fluorosilicate glass powder as well as polymerisation reactions of the unsaturated groups present in the polymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid and the polymerisable organic compound thereby giving a glass ionomer cement that is far less sensitive to water at the initial stage of setting or hardening. According to Examples 6 and 8 and 14 - 16, the fluorosilicate glass powder is pre-treated with an ethylenically unsaturated alkoxysilane, e.g. vinyltris(β -methoxyethoxy)silane.

US 5.453.456, US 5.552.485 and US 5.670.258, all incorporated by reference, disclose fluorosilicate glass powders that are treated with an aqueous silanol treating solution and optionally an additional organic compound. These treated fluorosilicate glass powders can form cements having an improved strength. The aqueous silanol treating solutions are prepared *in situ*, preferably by hydrolysis of acidic ethylenically unsaturated alkoxysilanes, i.e. alkoxy silanes having preferably one or more hydrolysable alkoxy groups, one or more ethylenically unsaturated groups and one or more carboxylic groups.

Commercially available products are for example KetacMolar® from 3M ESPE and Fuji IX® from GC Corp.

However, the glass ionomer cements known from the prior art still suffer from several disadvantages. For example, the strength, stiffness and hardness of the glass ionomer cements according to the prior art is often insufficient. The surface of the known cements - when hardened - are also not very smooth with the result that, when e.g. employed as dental filling material, they are difficult to polish. Another disadvantage of the known glass ionomer cements is that the hardened cement has a rather high solubility which causes wear of the dental filling. The hardened cements also show a rather poor adherence to bone tissue. Consequently, there is still a need for improved glass ionomer cements that do suffer from these disadvantages.

In conclusion, the glass ionomer compositions according to the prior art are in particular inferior with respect to sensitivity towards abrasion and aesthetic properties. Moreover, they often show insufficient strength.

WO 2004/108093

PCT/NL2004/000396

3

It is therefore an object of the invention to provide a glass ionomer composition (in the description reference is in general made to glass carbomer composition but both terms may be used interchangeably) that - when hardened - has improved properties with respect to the glass ionomers known in the art.

5

SUMMARY OF THE INVENTION

All the methods known from the prior art that provide improved glass ionomers compositions are laborious and complicated. The present invention provides a solution for this technical problem without deteriorating effects. The glass carbomer composition according to the invention is manufactured from commonly available materials and it shows - either in the unhardened state or the hardened state - even a better performance when compared to the glass ionomer compositions known from the prior art. The glass carbomer compositions according to the invention have for example good toughness and strength and excellent fluoride release. In addition, the glass carbomer compositions according to the invention do not show shrinkage or expansion, an essential property for providing fillings for cavities having high strength and long durability.

In addition, the glass carbomer composition according to the present invention has - when hardened - in particular a higher hardness, a lower sensitivity towards abrasion and wear, a greater stiffness, a lower solubility, a smoother surface, a better colourfastness, a better adherence to e.g. bone tissue and a lower water sensitivity. Another advantage of the glass carbomer composition according to the invention is that when hardened it can be polished much easier in comparison with the known glass ionomer compositions. Further advantages of the glass carbomer composition according to the present invention is that the unhardened glass carbomer composition shows a better fluidity so that cavities are much easier to fill, a better processability and a shorter hardening time. The glass carbomer composition according to the present is also much easier to use as sealing material. All these advantages are apparent from preliminary clinical trials.

The present invention therefore relates to a self hardening glass carbomer composition obtainable by treating a fluorosilicate glass powder with:

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

4

- (a) a poly(dialkylsiloxane) having terminal hydroxyl groups, wherein the alkyl groups contain 1 to 4 carbon atoms,
(b) an aqueous acid solution,
(c) separating the treated fluorosilicate glass powder from the aqueous acid solution.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The fluorosilicate glass powder particles employed in this invention are generally depleted of calcium at their surface such that the quotient of the atomic ratio Si/Ca at the surface of the powder particles and the atomic ratio Si/Ca in the core region is at least 2.0, preferably at least 3.0, and most preferably at least 4.0. The calcium content of the powder particles of the invention increases asymptotically from the surface to the core region.

The depth of the depletion zone depends on the conditions given in each individual case. However, the depletion zone preferably extends at least to a depth of about 10 nm, more preferably to at least about 20 nm, and most preferably to at least about 100 nm. These ranges are particularly suited for use of the fluorosilicate glass powders in dentistry. For other purposes, e.g., for use in bone cements, the depletion zone may also be deeper and may be 200 to 300 nm, for example.

As is known in the art, the fluorosilicate glass powders are produced by surface treatment of glass powders having a composition corresponding to the core region of the powders. Upon surface treatment the number of silicon atoms per unit volume remains substantially constant. The actual change in the absolute number of atoms per unit volume of other types of atoms is therefore obtained by forming the quotient of the relative atom proportion with the percentage silicon proportion. The quotient of the atomic ratio Si/Ca at the surface and the atomic ratio Si/Ca in the core region therefore constitutes a useful value to characterise the fluorosilicate glass powders.

The surface measurement to determine Ca depletion of the glass powders of the invention is suitably carried out by photo electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). This method has been described by R. S. Swingle II and W. M. Riggs in Critical Reviews in Analytical Chemistry, Vol. 5, Issue 3, pages 267 to 321, 1975 and by K. Levsen in "Chemie in unserer Zeit", Vol. 40, pages 48 to 53, 1976. The

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

5

measuring data underlying the description presented above are outlines in US 4.376.835.

The fluorosilicate glass powders have an average particle size (weight average) of at least 0.5 μm , preferably at least 1.0 μm , and most preferably at least 3.0 μm . For dental purposes the average particle size (weight average) is 1.0 to 20.0 μm , preferably 3.0 to 15.0 μm , most preferably 3.0 to 10.0 μm . The particles have a maximum particle size of 150 μm , preferably 100 μm , especially 60 μm . For use as dental bonding cement the maximum particle size is 25 μm , preferably 20 μm . In order to achieve good mechanical properties a not excessively narrow particle size distribution is favourable, as usual, which is achieved, for example, by conventional grinding and classifying of the coarse.

The fluorosilicate glass powders are prepared from glass powders having the average composition of the core region of the powders of the invention. To this end the glass powders described, for example, in DE A 2.061.513 and in Table I are suitable. The glass powders employed as starting materials are obtained as usual by fusing the starting components together at temperatures above 950°C., quenching, and grinding. The starting components may be, for example, the compounds stated in DE A 2.061.513 in suitable quantitative ranges.

The thus obtained powders are then subjected to a surface treatment. The powders of the invention are obtainable, for example, by removal of Ca by suitable chemical agents.

For example, the starting glass powders are treated on the surface with acid, preferably at room temperature. To this end substances containing acidic groups are employed, preferably substances forming soluble calcium salts. Sparing water-solubility of the respective calcium salts may be compensated to a certain degree by a large amount of liquid per unit of powder. The reaction period varies between a few minutes and several days, depending on the strength and concentration of the acid employed.

Thus, for instance, for the preparation of the powders hydrochloric, sulfuric, nitric, acetic, propionic and perchloric acid may be used.

The acids are employed at a concentration of 0.01 to 10% by weight, preferably from 0.05 to 3% by weight.

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

6

After the respective reaction period the powders are separated from the solution and thoroughly washed to leave substantially no soluble calcium salts on the surface of the powder particles. Finally the powder is dried, preferably above 70°C, and screened to the desired particle size ranges.

- 5 The stronger the acid employed and the longer a given acid acts on the powder the longer will be the processing period after mixing with the mixing fluid.

10 The favourable surface character of the powders permits the use of an especially high powder/fluid ratio in the cement mix resulting in high strength values of the hardened material. The possibility of using a particularly reactive mixing fluid has the same effect. Furthermore, the processing period of a cement of the invention may be tailored to meet the user's requirements. The length of the processing period hardly influences the subsequent hardening period, so that also upon long processing periods rapid setting and early water insensitivity occurs.

15 The glass powders may be mixed, to form dental cements or bone cements, with the conventional aqueous polycarboxylic acid solutions as described, for example, in DE A 2.061.513, DE A 2.439.882 and DE A 2.101.889. Suitable polycarboxylic acids are polymaleic acid, polyacrylic acid and mixtures thereof, or copolymers, especially maleic acid/acrylic acid copolymers and/or acrylic acid/itaconic acid copolymers. It is self-evident that with the use of an extremely reactive glass powder a less reactive
20 polycarboxylic acid will be employed in order to obtain a satisfactory hardening characteristic.

25 In order to accelerate and improve hardening of said glass ionomer cements chelating agents may be added during mixing, in a manner known from DE A 2.319.715. Instead of the customary use of the aqueous polycarboxylic acid solution as mixing fluid, the glass powder may also be pre-mixed in the corresponding ratio with the dry powdered polycarboxylic acid, as the solid substances do not undergo reaction with each other. In that case water is used as mixing fluid, preferably an aqueous solution of a chelating agent together with conventional additives such as bacteriostatic agents, if appropriate.

30 In order to avoid metering errors and to attain optimum mechanical properties, the powders may be used in pre-dosaged form. For example, the glass powder is metered out in plastic containers. Then the cement can either be mixed mechanically within said plastic capsules, or the container may be emptied and the mix prepared by

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

13

7

hand. The aqueous polycarboxylic acid solution in such a case is metered, for example, with a dripping bottle or with a syringe. The use of the powder of the invention in so-called shaker capsules, e.g., corresponding to DE A 2.324.296, is suitable. A predetermined quantity of powder is held in readiness in a so-called main compartment, while the fluid is contained in a separate cushion beneath a lateral clip. By exerting pressure on said clip the fluid is sprayed through a bore into the main compartment and is then available for mechanical mixing. In both types of capsules the pure glass powder may be replaced by a mixture of glass powder and dry polycarboxylic acid in predetermined quantities. The fluid component is then water or an aqueous solution of a chelating agent.

The use of the mixture of glass powder and dry polycarboxylic acid is especially advantageous if said mixture is pelletised. To this end, the dry polycarboxylic acid is used in finely divided form after removal of coarse portions. After thorough blending of said polycarboxylic acid powder with the glass powder pellets may be made in a conventional pelletising machine. The compacting pressure must be selected such that after the addition of the mixing fluid (water or aqueous tartaric acid solution, for example), the pellets can still be readily worked into a cement while, on the other hand, they possess sufficient mechanical stability for transportation. Pellets made in this way permit especially simple mixing into a cement paste after brief dissolution, e.g., in the corresponding amount of tartaric acid solution. The mixing fluid may be added, for example, from a drip bottle or from a syringe.

According to the invention, the poly(dialkylsiloxane) may be linear or cyclic. It may further be a blend of different poly(dialkylsiloxane)s, e.g. a blend of a poly(dimethylsiloxane) of high kinematic viscosity and a poly(dimethylsiloxane) of low kinematic viscosity. It is further preferred that the alkyl groups of the poly(dialkylsiloxane) are methyl groups. The kinematic viscosity is preferably in the range of about 1 cSt to about 100.000 cSt at 25°C [about 1 to about 100.000 mm²/s], preferably about 100 cSt to about 10.000 cSt at 25°C [about 100 to about 10.000 mm²/s], even more preferably about 500 cSt to about 5000 cSt at 25°C [about 100 to about 10.000 mm²/s]. The best results are obtained with a viscosity of about 1000 cSt at 25°C [about 1000 mm²/s].

According to the invention, the particles of the fluorosilicate glass powder have preferably an average size of about 0.5 µm to about 200 µm, more preferably about 3

14 2

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

8

μm to about 150 μm , even more preferably about 3 μm to about 100 μm and in particular about 20 μm to about 80 μm .

It is preferred that the aqueous acid solution comprises an inorganic acid or an organic acid. It is even more preferred that the aqueous acid solution comprises an organic acid, wherein the organic acid is preferably a polymer, e.g. a polyacrylic acid. According to the invention, the aqueous acid solution has a pH in the range of 2 to 7.

The present invention also relates to a process for the preparation of a self hardening glass carbomer composition. According to the process according to the invention, a fluorosilicate glass powder is treated with in subsequent order:

- (a) a poly(dialkylsiloxane) having terminal hydroxyl groups, wherein the alkyl groups contain 1 to 4 carbon atoms,
- (b) an aqueous acid solution,
- (c) separating the treated fluorosilicate glass powder from the aqueous acid solution.

The present invention also relates to the use of the self hardening glass carbomer composition according to the invention as a (temporarily) dental filling material, a denting bonding cement and a bone cement. The self hardening glass carbomer composition according to the invention can also be used as bone replacing material in orthopaedic surgery, e.g. as implants or coating materials for joint cavities.

EXAMPLES

Example 1

The following compositions were prepared from the following ingredients:

- (a) a polydimethylsiloxane having a kinematic viscosity of 1000 cSt indicated by S20;
- (b) a conventional fluorosilicate glass powder; and
- (c) a conventional aqueous polyacrylate solution.

The fluorosilicate glass powder and aqueous polyacrylate solution used to prepare the compositions were taken from A3 APLICAP capsules from 3M ESPE.

The amounts of the ingredients are listed in Table 1, wherein 5 wt.% additional fluorosilicate glass powder equals about 0.015 g fluorosilicate glass powder and

W 2004/108095

PCT/NL2004/000396

9

wherein 0.0015 g S20 equals about 1.6% additional liquid added to the normal quantity of aqueous polyacrylate solution (about 0.0920 g).

Table 1

5

Product	Composition relative to contents of commercially available A3 APLICAP capsule	
	S20 (g)	Additional fluorosilicate glass powder (wt.%)
4P	0.0015	5.00
5P	0.0015	6.25
6P	0.0015	7.50
8P	0.0015	10.00
12P	0.0045	15.00

Example 2

The compositions according to Example 1 were evaluated in an in-vitro wear test in the ACTA-wear machine which is a three body wear system designed to simulate the wear that occurs in the oral cavity (cf. de Gee et al., 1994, 1996). Two reference materials (IFMC and KPFA; KPFA is KetacMolar® from 3M ESPB) were tested for comparison. In this test, two wheels (a first wheel containing the sample to be tested and a second wheel being an antagonist) rotate in different directions but with 15% difference in circumferential speed (called slip) while having near contact on the circumference. Test samples are situated on the circumference of the first wheel. The force with which the two wheels work against each other is adjusted to about 15 N. Both wheels are situated in slurry of rice flour and husks of white millet spray in a buffer solution. During the wear test, the food is pressed between the wheels creating a wear track into the test samples, leaving an untouched area at both sides of the reference for the determination of the wear. The material lost by wear was determined by evaluating 10 samples with a profilometer.

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

10 29

10

The samples were prepared in the first wheel (size approximately 10 x 15 x 3 mm). During setting, the compositions according to Example 1 were stored in a 100% relative humidity oven at 37°C. After being set, the samples were glued on the first wheel by using a cyanoacrylate glue. Thereafter, the sample wheel was wet ground until a uniform cylindrical outer surface was obtained. The wear grinding was performed in the wear testing machine with carburondrum and diamond wheels up to a grit of 1000. During this procedure, a layer of 100 µm was removed from the outer surface. Subsequently, the wear test was started which was conducted at 37°C and pH 7.0. Wear data were obtained after 1 day, 4 days and 8 days. The data obtained are shown in Table 2, wherein a rating of below 60 is acceptable wherein lower data equals a higher hardness.

Table 2

Time (days)	IFMC	KPFA	5P	6P	8P	12P
1	135.7	49.5	57.8	54.1	53.9	71.5
4	68.2	43.1	47.7	42.8	45.2	57.4
8	62.7	41.5	43.8	42.7	40.0	57.4

15

The data of Table 2 show that the hardness of the samples increase with time. From the data of Table 2, it is concluded that IFMC is inferior to all tested samples prepared from compositions according to the present invention. In addition, KPFA shows an inferior performance when compared with sample 8P according to the present invention.

20

Example 3

In this example solubility tests were performed. The test was performed as follows. The weight of hardened samples having a diameter of about 0.4 to about 0.6 cm and having a thickness of about 1 to about 1.5 mm were determined as reference. In the test, these samples were immersed in water at various pH values wherein the pH was adjusted with citric acid. A pH value of 2.5 was tested since it

25

simulates the pH that can occur in between molars. The test was performed over a period of about 15 days. At several time intervals the weight of the test samples was determined wherein a greater weight loss indicated a higher solubility of the material. The data are expressed as % solubility (calculated on the original weight and the weight loss at the indicated periods) and are shown in Table 3.

Table 3

Time (h)	pH 2.5		pH 3.2		pH 7.0	
	KPFA	5P	KPFA	5P	KPFA	5P
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5	12.1	11.7	7.1	5.0	-	-
72.0	20.2	16.9	10.9	8.0	2.6	1.1
144.0	25.2	19.2	19.9	14.2	-	-
360.0	27.4	21.6	19.9	16.3	5.5	1.8

From the data in Table 3 it appears that the sample prepared from the composition according to the invention showed an improved solubility performance than the commercially available material KPFA.

Claims

1. A self hardening glass carbomer composition obtainable by treating a fluorosilicate glass powder with:
 - 5 (a) a poly(dialkylsiloxane) having terminal hydroxyl groups, wherein the alkyl groups contain 1 to 4 carbon atoms,
 - (b) an aqueous acid solution,
 - (c) separating the treated fluorosilicate glass powder from the aqueous acid solution.
- 10 2. Self hardening glass carbomer composition according to claim 1, wherein the poly(dialkylsiloxane) is linear or cyclic.
3. Self hardening glass carbomer composition according to claim 1 or claim 2, wherein the alkyl groups of the poly(dialkylsiloxane) are methyl groups.
4. Self hardening glass carbomer composition according to any one of claims 1 - 3,
15 wherein the poly(dialkylsiloxane) has a kinematic viscosity in the range of about 1 to about 100.000 cSt at 25°C.
5. Self hardening glass carbomer composition according to any one of claims 1 - 4, wherein the particles of the fluorosilicate glass powder have an average size of about 0.5 to about 200 µm.
- 20 6. Self hardening glass carbomer composition according to any one of claims 1 - 5, wherein the aqueous acid solution comprises an inorganic acid or an organic acid.
7. Self hardening glass carbomer composition according to claim 6, wherein the organic acid is a polymer.
8. Self hardening glass carbomer composition according to any one of claims 1 - 7,
25 wherein the aqueous acid solution has a pH in the range of 2 to 7.
9. Process for the preparation of a self hardening glass carbomer composition, wherein a fluorosilicate glass powder is treated with:
 - (a) a poly(dialkylsiloxane) having terminal hydroxyl groups, wherein the alkyl groups contain 1 to 4 carbon atoms,
 - 30 (b) an aqueous acid solution,
 - (c) separating the treated fluorosilicate glass powder from the aqueous acid solution.

WO 2004/108095

PCT/NL2004/000396

19 27

13

10. Use of the self hardening glass carbomer composition according to any one of claims 1 - 8 as a dental filling material, a denting bonding cement, a bone cement or a bone replacing material

COMPOSICIÓN DE CARBÓMERO DE VIDRIO DE AUTOENDURECIMIENTO**CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se relaciona con un cemento de carbómero de vidrio que tiene propiedades mejoradas, un método para preparar dicho cemento de carbómero de vidrio y el uso de dicho cemento de carbómero de vidrio en aplicaciones clínicas y dentales que incluyen aplicaciones de alta tensión, por ejemplo restauración de dientes, reemplazo de dentina, incrustaciones de núcleos de corona, es decir como hueso y cemento dental, y aplicaciones industriales.

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

Los cementos ionómeros de vidrio son conocidos en la técnica y se utilizan para un periodo considerable de tiempo en aplicaciones clínicas y dentales, por ejemplo como un material de relleno. Por ejemplo, la patente U.S. 4.376.835 que se incorpora aquí como referencia describe polvo de vidrio fluorosilicato aluminio calcio que tiene un tamaño promedio de partícula de al menos 0,5 μm , un nivel de calcio empobrecido en la superficie de las partículas de polvo relacionado con el nivel de calcio presente en la región del núcleo de las partículas de polvo, una proporción de la

21 22

relación atómica Si/Ca en la superficie de las partículas de polvo y la relación atómica de Si/Ca en la región del núcleo de las partículas de polvo de al menos 2,0, en donde el contenido de calcio incrementa asintóticamente desde la superficie a la región de núcleo. El polvo de vidrio de fluorosilicato aluminio calcio de acuerdo con la patente 4.376.835 tiene una sensibilidad al agua reducida durante y después de la reacción de solidificación y se utiliza en un cemento ionómero de vidrio de autoendurecimiento que comprende una mezcla acuosa de dicho polvo de vidrio de fluorosilicato aluminio calcio, un ácido policarboxílico y un agente quelante, en donde el ácido policarboxílico cataliza la reacción de solidificación o endurecimiento del polvo de vidrio de fluorosilicato aluminio calcio y el agente quelante acelera y mejora la reacción de solidificación y endurecimiento.

La patente U.S. 5.063.257, incorporada aquí como referencia, habla por ejemplo de las desventajas de algunos cementos ionómeros de vidrio conocidos en la técnica. Una de las desventajas más importantes de estos materiales es que la reacción de solidificación o endurecimiento es difícil de controlar conduciendo por lo tanto a cementos que son frágiles en la superficie y por lo tanto tienen una tensión reducida. La patente U.S. 5.063.257 suministra una solución para este problema al emplear una composición de cemento

228

ionómero de vidrio que comprende un polvo de vidrio de fluorosilicato, un polímero de en ácido carboxílico α,β insaturado, por ejemplo poli (ácido acrílico), un compuesto orgánico polimerizable que contiene enlaces carbono-carbono insaturados, un catalizador de polimerización, agua, un agente de superficie activa y un agente de reducción. La solidificación o endurecimiento de esta composición ocurre mediante reacciones de neutralización usuales del polvo de vidrio de fluorosilicato así como también reacción de polimerización de los grupos insaturados presentes en el polímero de un ácido carboxílico α,β y el compuesto orgánico polimerizable da por lo tanto un cemento ionómero de vidrio que es menos sensible al agua en la etapa inicial de solidificación o endurecimiento. De acuerdo con los ejemplos 6 y 8 y 14-16, el polvo de vidrio de fluorosilicato es pretratado con un alcoxisilano etilénicamente insaturado, por ejemplo viniltris (β -metroxi) silano.

La patente U.S. 5.453.456, 5.552.485 Y 5,670.258, todas incorporadas aquí como referencia, describen polvo de vidrio de fluorosilicato que son tratados con una solución de tratamiento de silanol acuoso y adicionalmente un compuesto orgánico adicional. Estos polvos de vidrio de fluorosilicato pueden formar cementos que tienen una tensión mejorada. Las soluciones del tratamiento de silanol acuoso se preparan in situ, preferiblemente mediante hidrólisis de alcoxi silano

etilénicamente insaturados acídicos, es decir alcoxi silanos que tienen preferiblemente uno o más grupos alcoxi hidrolisables, uno o más grupos insaturados etilénicamente y uno o más grupos carboxílicos.

Productos disponibles comercialmente son por ejemplo KetacMolar® de 3M ESPE y Fuji IX® de GC Corp.

Sin embargo, los cementos de ionómero de vidrio conocidos de la técnica anterior todavía sufren de varias desventajas. Por ejemplo, la tensión, rigidez y dureza de los cementos ionómeros de vidrio de acuerdo con la técnica anterior son a menudo insuficientes. La superficie de los cementos conocidos -cuando se endurecen- tampoco es muy lisa con los resultados que, cuando por ejemplo se emplea como material de relleno dental, ellas son difíciles de pulir. Otra desventaja de los cementos ionómeros de vidrio conocidos es que el cemento endurecido tiene alta solubilidad lo que origina deterioro del llenado dental. Los cementos endurecidos también muestran una pobre adherencia al tejido óseo. Por consiguiente, subsiste la necesidad para cementos de ionómeros de vidrios mejorados que no sufran de estas desventajas.

En conclusión, las composiciones de ionómeros de vidrio de acuerdo con la técnica anterior son particularmente inferiores con respecto a la sensibilidad hacia la abrasión y

propiedades estéticas. Más aún, ellas a menudo muestran tensión insuficiente.

Es por lo tanto un objeto de la invención suministrar una composición ionómero de vidrio (en la descripción se hace referencia de forma general a composiciones de carbómero de vidrio pero ambos términos pueden ser utilizados intercambiablemente) que -cuando se endurecen- tienen propiedades mejoradas con respecto a los ionómeros de vidrio conocidos en la técnica.

RESUMEN DE LA INVENCION

Todos los métodos conocidos de la técnica anterior que suministran composiciones de ionómero de vidrio mejorado son laboriosas y complicadas. La presente invención suministra una solución para este problema técnico sin efectos deteriorantes. La composición de carbómero de vidrio de acuerdo con la invención se fabrica a partir de materiales comúnmente disponibles y esta muestra -ya sea en estado no endurecido o estado endurecido- aún un mejor desempeño cuando se compara a las composiciones de ionómero de vidrio conocidas de la técnica anterior. Las composiciones de carbómero de vidrio de acuerdo con la invención tienen por ejemplo buena dureza y tensión y excelente liberación de fluoruro. Adicionalmente, las composiciones de carbómero de

vidrio de acuerdo con la invención no muestran contracción o expansión, una propiedad esencial para suministrar relleno para cavidades que tienen alta tensión y larga durabilidad.

Adicionalmente, las composiciones de carbómero de vidrio de acuerdo con la presente invención-tienen-cuando se endurecen-en particular un endurecimiento mayor, una sensibilidad inferior hacia la abrasión y deterioro, una rigidez mayor, una solubilidad inferior, una superficie más lisa, una mejor solidez de color, una mejor adherencia a por ejemplo, a tejido óseo y una baja sensibilidad al agua. Otra ventaja de la composición de carbómero de vidrio de acuerdo con la invención es que cuando se endurece esta puede ser pulida mucho más fácil en comparación que las composiciones de ionómero de vidrio conocidas. Ventajas adicionales de la composición de carbómero de vidrio de acuerdo con la presente invención es que la composición de carbómero de vidrio no endurecida muestra una mejor fluidez de tal forma que las cavidades son mucho más fáciles de llenar, una mejor procesabilidad y un tiempo de endurecimiento más corto. La composición de carbómero de vidrio de acuerdo con la presente es mucho mas fácil de usar como material de sellado. Todas estas ventajas son evidentes de los ensayos clínicos preliminares.

La presente invención se relaciona por lo tanto a una composición de carbómero de vidrio autoendurecida obtenible al tratar un polvo de vidrio de fluorosilicato con:

- (a) un poli(dialquilsiloxano) que tiene grupos hidroxilos terminales , en donde los grupos alquilo contienen 1 a 4 átomos de carbono.
- (b) Una solución ácida acuosa,
- (c) Separar el polvo de vidrio de fluorosilicato tratado de la solución ácida acuosa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las partículas de polvo de vidrio de fluorosilicato empleadas en esta invención son generalmente de calcio empobrecido en su superficie de tal modo que su conciente de la relación atómica Si/Ca en la región del núcleo es al menos 2.0, preferiblemente al menos 3.0, y más preferiblemente 4.0. El contenido de calcio de las partículas de polvo de la invención incrementan asintóticamente desde la superficie a la región del núcleo.

La profundidad de la zona de agotamiento depende de las condiciones dadas en cada caso individual. Sin embargo, la

2X 8

zona de agotamiento se extiende preferiblemente al menos a una profundidad de cerca de 10 nm, más preferiblemente al menos cerca de 20 nm, y más preferiblemente al menos cerca de 100 nm. Estos rangos son particularmente adecuados para uso de polvos de vidrio de fluorosilicato en dentistería. Para otros propósitos, por ejemplo, para uso en cementos óseos, la zona de agotamiento puede ser mas profunda y puede ser de 200 a 300 nm, por ejemplo.

Como se conoce en la técnica los polvos de vidrio de fluorosilicato se producen al tratar la superficie de los polvos de vidrio que tienen una composición que corresponde con la región de núcleo de los polvos. Luego del tratamiento de superficie el número de átomos de silicio por unidad de volumen permanece sustancialmente constante. El cambio actual en el número absoluto de átomos por unidad de volumen de otros tipos de átomos se obtienen por lo tanto al formar el cociente de la proporción de átomos relativo con la proporción del porcentaje de silicio. El cociente de la relación atómica Si/Ca en la superficie y la proporción atómica Si/Ca en la región del núcleo constituye por lo tanto un valor útil para caracterizar los polvos de vidrio de fluorosilicato.

La medición de la superficie para determinar el agotamiento de Ca de los polvos de vidrio de la invención son llevados a

cabo en forma adecuada mediante espectroscopia de fotoelectrones para análisis químico (ESCA). Este método ha sido descrito por R.S. Swingle II y W. M. Riggs in Critical Reviews in Analytical Chemistry, vol. 5, Issue 3, páginas 267 a 321, 1975 y por K. Levsen en "Chemie in unserer Zeit", vol 40, páginas 48 a 53, 1976. Los datos de medición que destacan la descripción presentada anteriormente se resumen en la patente U.S. 4.376.835.

Los polvos de vidrio de fluorosilicato tienen un tamaño de partícula promedio (promedio en peso) de al menos 0,5 μm , preferiblemente 1,0 μm y más preferiblemente al menos 3.0 μm . Para propósitos dentales el tamaño promedio de partículas (promedio en peso) es de 1.0 a 20.0 μm , preferiblemente 3.0 a 15,0 μm , más preferiblemente 3.0 a 10.0 μm . Las partículas tienen un tamaño de partículas máximo de 150 μm , preferiblemente 100 μm , especialmente 60 μm . Para uso como cemento de pegado dental el tamaño de partícula máximo es de 25 μm , preferiblemente 20 μm . Con el fin de alcanzar buenas propiedades mecánicas una distribución del tamaño de partícula excesivamente angosto no es favorable, como es usual, cuando se alcanza, por ejemplo, mediante molido convencional y clasificación de asperezas.

Los polvos de vidrio de fluorosilicato se preparan con polvos de vidrio que tienen la composición promedio de la región del núcleo de los polvos de la invención. Para este fin los polvos de vidrio descritos, por ejemplo, en DE A 2.061.513 y la tabla I son adecuados. Los polvos de vidrio empleados como materiales de partida se obtienen como es usual al fundir los componentes de partida juntos a temperaturas superiores a 950°C, apagarlos y molerlos. Los componentes de partida pueden ser, por ejemplo, los compuestos establecidos en la DE A. 2.061.513 en rangos cuantitativos adecuados.

Los polvos así obtenidos se someten luego a un tratamiento de superficie. Los polvos de la invención se obtienen, por ejemplo, mediante remoción de Ca por agentes químicos adecuados.

Por ejemplo, los polvos de vidrio de partida se tratan en la superficie con ácido, preferiblemente a temperatura ambiente. Para este fin se emplean las sustancias que contienen grupos acídicos, preferiblemente sustancias que forman sales de calcio solubles. La escasa solubilidad al agua de las sales de calcio respectivas puede ser compensada con un cierto grado mediante una cantidad de líquido por unidad de polvo. El periodo de reacción varía entre unos pocos minutos y varios días, dependiendo de la tensión y concentración del ácido empleado.

Así, por ejemplo, para la preparación de polvos se puede utilizar ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, acético, propiónico y perclórico.

Los ácidos se emplean en una concentración de 0.01 a 10% por peso, preferiblemente de 0.05 a 3% en peso.

Después del periodo de reacción respectivo los polvos se separan de la solución y se lavan vigorosamente para no dejar sustancialmente sales de calcio solubles en la superficie de las partículas de polvo. Finalmente el polvo se seca, preferiblemente por encima de 70°C y se tamiza a los rangos de tamaño de partículas deseado.

Entre más grande sea el ácido empleado y más grande la cantidad de un ácido dado que actúan sobre el polvo más grande será el periodo de procesamiento después de mezclar con el fluido de mezcla.

El carácter de la superficie favorable de los polvos permite el uso de una proporción altamente especial de polvo/fluido en la mezcla de cemento que resulta en altos valores de tensión de los materiales endurecidos. La posibilidad de utilizar un fluido de mezcla particularmente reactivo tiene el mismo efecto. Adicionalmente, el periodo de procesamiento

de un cemento de la invención se puede adaptar para cumplir con los requerimientos del usuario. La longitud del periodo de procesamiento influencia el periodo de endurecimiento posterior, de tal forma que también luego de largos periodos de procesamiento ocurre la solidificación rápida y la insensibilidad al agua temprana.

Los polvos de vidrio pueden ser mezclados, para formar cementos dentales o cementos óseos, con soluciones de ácido policarboxílico acuoso convencional como se describe, por ejemplo, en la DE A 2.061.513, DE A 2.439.882 y DE A 2.101.889. Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácido polimaleico, ácido poliacrílico y mezclas de estos, o polímeros, especialmente copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico y/o copolímeros de ácido acrílico/ácido itacónico. Es auto evidente que con el uso de polvo de vidrio extremadamente reactivos un ácido policarboxílico menos reactivo será empleado con el fin de obtener una característica de endurecimiento satisfactoria.

Con el fin de acelerar y mejorar el endurecimiento de dichos cementos ionómeros de vidrio se pueden agregar agentes quelantes durante la mezcla, en una forma conocida de DE A 2.319.715. En cambio de la forma acostumbrada de la solución acuosa de ácido policarboxílico como fluido de mezcla, el polvo de vidrio también puede ser premezclado en la

322

proporción correspondiente con el ácido policarboxílico en polvo seco, tal como las sustancias sólidas no sufran reacción la una con la otra. En tal caso se utiliza agua como fluido de mezcla, preferiblemente una solución acuosa de agente quelante junto con aditivos convencionales, tales como agentes bacterioestáticos si es apropiado.

Con el fin de evitar errores de medición y para lograr propiedades mecánicas óptimas los polvos pueden ser utilizados en forma predosificada. Por ejemplo, el polvo de vidrio se mide en contenedores plásticos. Luego el cemento se puede mezclar mecánicamente con dichas capsulas plásticas o el contenedor se puede vaciar y la mezcla preparada a mano. La solución de ácido policarboxílico acuoso en tal un caso se mide, por ejemplo, con una botella de goteo o con una jeringa. El uso de un polvo de la invención en las llamadas capsulas agitadoras, por ejemplo, corresponden a la DE A 2.324.296, es adecuado. Una cantidad predeterminada de polvo se mantiene en la preparación en un llamado compartimiento principal, mientras el fluido se contiene en un amortiguador separado por debajo de un clip lateral.

Al ejercer presión sobre dicho clip el fluido es rociado a través de un agujero dentro del compartimiento principal y este está luego disponible para mezclado mecánico. En ambos tipos de capsulas el polvo en vidrio puro puede ser

33 37

reemplazado mediante una mezcla de polvo en vidrio y ácido policarboxílico seco en cantidades predeterminadas. El componente de fluido es entonces agua o una solución acuosa de un agente quelante.

El uso de una mezcla de polvo de vidrio y ácido policarboxílico seco es especialmente ventajoso si dicha mezcla se paletiza. Para este fin, el ácido policarboxílico seco se utiliza en forma finamente dividida después de remoción de las porciones ásperas. Después de mezcla vigorosa de dicho polvo de ácido policarboxílico con los gránulos de polvo de vidrio pueden ser hechos en una máquina de peletización convencional. La presión de compactación se puede seleccionar de tal forma que después de la adición del fluido de mezcla (agua o solución de ácido tartárico acuoso, por ejemplo), los gránulos pueden ser todavía fácilmente trabajados dentro de un cemento, mientras, de otra parte, ellas poseen suficiente estabilidad mecánica para transporte. Los gránulos hechos de esta forma permiten especialmente la mezcla simple dentro de una pasta de cemento después de breve disolución, por ejemplo, en la cantidad correspondiente de solución de ácido tartárico. El fluido de la mezcla se puede agregar, por ejemplo, de una botella de goteo o de una jeringa.

De acuerdo con la invención, el poli(dialquilsiloxano) puede ser lineal o cíclico. Esta puede ser además una mezcla de diferentes (dialquilsiloxanos), por ejemplo una mezcla de un poli(dimetilsiloxano) de alta viscosidad cinemática y un poli(dimetilsiloxano) de baja viscosidad cinemática. Se prefiere adicionalmente que los grupos alquilo de los poli(dialquilsiloxano) sean grupos metilo. La viscosidad cinemática está preferiblemente en el rango de 1 cSt a cerca de 100.000 cSt a 25°C [cerca de 1 a cerca de 100.000 mm²/s], preferiblemente cerca de 100 cSt a cerca de 10.000 cSt a 25°C [cerca de 100 a cerca 10.000 mm²/s], aún más preferiblemente cerca de 500 cSt a cerca de 5000 cSt [cerca de 100 a cerca 10.000 mm²/s]. Los mejores resultados se obtienen con una viscosidad de 1000 cSt a 25°C [cerca de 1000 mm²/s].

De acuerdo con la invención, las partículas de polvo de vidrio de fluorosilicato tienen preferiblemente un tamaño promedio de cerca de 0.5 µm a cerca de 200 µm, más preferiblemente cerca de 3 µm a 150 µm, aún mas preferiblemente cerca de 3 µm a cerca de 100 µm y en particular cerca de 20 µm a cerca de 80 µm.

Se prefiere que la solución de ácido acuoso comprende un ácido inorgánico o un ácido orgánico. Es aún más preferido que la solución de ácido acuoso comprenda un ácido orgánico,

35 38

en donde el ácido orgánico es preferiblemente un polímero, por ejemplo, un ácido poliacrílico. De acuerdo con la invención, la solución de ácido acuoso tiene un rango de pH de 2 a 7.

De acuerdo con la invención la solución de ácido acuoso tiene un pH de rango 2 a 7.

La presente invención también se relaciona con un proceso para la preparación de una composición de carbómero de vidrio autoendurecido. De acuerdo con el proceso de acuerdo con la invención, un polvo de vidrio de fluorosilicato se trata en el siguiente orden:

- (a) Un poli(dialquilsiloxano) que tiene grupos hidroxilo terminales, en donde los grupos alquilo contienen 1 a 4 átomos de carbono.
- (b) Una solución de ácido acuoso,
- (c) Separar el polvo de vidrio de fluorosilicato tratado de la solución de ácido acuoso.

La presente invención también se relaciona con el uso de carbómero de vidrio autoendurecido de acuerdo con la invención como un material (temporalmente) de relleno dental, un cemento de unión dental y un cemento óseo. La composición de carbómero de vidrio autoendurecido de acuerdo con la

36.8

invención también se puede utilizar como material de reemplazo de huesos en cirugía ortopédica, por ejemplo como materiales de recubrimiento y de implantes para cavidades de articulación.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Las siguientes composiciones se prepararon a partir de los siguientes ingredientes:

- (a) Un polimetilsiloxano que tiene una viscosidad cinemática de 1000 cSt indicada por S20.
- (b) Un polvo de vidrio de fluorosilicato convencional; y
- (c) Una solución de poliacrilato acuoso convencional.

El polvo de vidrio de fluorosilicato y la solución de poliacrilato acuoso utilizado para preparar las composiciones se tomaron de cápsulas A3 APLICAP de 3M ESPE. Las cantidades de los ingredientes se alistan en la Tabla 1, en donde 5% en peso adicional de polvo de vidrio de fluorosilicato se iguala a cerca de 0,015 g de polvo de vidrio de fluorosilicato y en donde 0.0015 g S20 es igual a cerca de 1.6% de líquido adicional agregado a la cantidad normal de la solución de poliacrilato acuoso (cerca de 0,0920 g).

37 29

Tabla 1

producto	Composición relacionada con los contenidos de la cápsula A3 APLICAP disponible comercialmente	
	S20	Polvo de vidrio de fluorosilicato adicional (% peso)
4P	0.0015	5.00
5P	0.0015	6.25
6P	0.0015	7.50
8P	0.0015	10.00
12P	0.0015	15.00

Ejemplo 2

Las composiciones de acuerdo con el ejemplo 1 se evaluaron en un ensayo de deterioro in Vitro en la máquina ACTA-wear que es un sistema de deterioro de tres cuerpos diseñado para simular el deterioro que ocurre en la cavidad oral (c.f de Gee et al., 1994, 1996). Dos materiales de referencia (IFMC y KPFA; KPFA es KetacMolar® de 3M ESPE) se ensayaron para comparación. En este ensayo, dos ruedas (una primera rueda que contiene la muestra a ser ensayada y una segunda rueda que es un antagonista) giran en diferentes direcciones pero con 15% de diferencia en velocidad circunferencial (llamado deslizamiento) mientras tiene cerca contacto en la

circunferencia. Las muestras de ensayo se sitúan en la circunferencia de la primera rueda. La fuerza con la cual las dos ruedas trabajan la una contra la otra se ajustan lt a cerca de 15N. Ambas ruedas se sitúan en la suspensión de harina de arroz y cáscaras mientras se rocía el mijo en una solución amortiguadora. Durante el ensayo de deteriora, el alimento se presiona entre las ruedas creando un trayecto de desgaste dentro de las muestras de ensayo, dejando un área no tocada en ambos lados de la referencia para la determinación del desgaste. El material perdido por desgaste se determina al evaluar 10 muestras con un profilómetro.

Las muestras se prepararon en la primera rueda (tamaño aproximado de 10 x 15 x 3 mm). Durante la solidificación, las composiciones de acuerdo con el ejemplo 1 se almacenaron en un horno con humedad relativa al 100% cerca de 37°C. Después de endurecer, las muestras se pegaron en la primera rueda utilizando un pegante de cianoacrilato. Después la rueda de muestra se humedeció hasta el fondo hasta que se obtuvo una superficie cilíndrica uniforme. El desgaste del molido se desarrolló en la máquina de ensayo de desgaste con ruedas de diamante y tambor de carburo hasta una abrasión de 1000. Durante este procedimiento, una capa de 100 µm se removió de la superficie exterior. Posteriormente, el ensayo de deterioro se inició el cual se condujo a 37°C y pH 7.0. Los datos de deterioro se obtuvieron después de 1 día, 4 días y 8

39

días. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2, en donde la proporción por debajo de 60 es aceptable en donde los datos mas bajos igualan a una dureza mayor.

Tabla 2

Tiempo (días)	IFMC	KPFA	5P	6P	8P	12P
1	135.7	49.5	57.8	54.1	53.9	71.5
4	68.2	43.1	47.7	42.8	45.2	57.4
8	62.7	41.5	43.8	42.7	40.0	57.4

Los datos de la tabla 2 muestran que la dureza de las muestras se incrementa con el tiempo. A partir de los datos de la tabla 2, se concluye que el IFMC es inferior a todas las muestras ensayadas preparadas a partir de las composiciones de acuerdo con la presente invención. Adicionalmente, la KPFA muestra un desempeño inferior cuando se compara con la muestra 8P de acuerdo a la presente invención.

Ejemplo 3

En este ejemplo se desarrollan ensayos de solubilidad. El ensayo fue desarrollado como sigue. El peso de muestras

40

endurecidas que tienen un diámetro de 0.4 a cerca de 0.6 cm y que tienen espesor de 1 a cerca de 1.5 mm se determinaron como referencia. En el ensayo, estas muestras se sumergieron en el agua a varios valores de pH en donde el pH se ajustó con ácido cítrico. Un valor de pH de 2.5 se ensayó en razón de que este estimula el pH que puede ocurrir entre los molares. El ensayo se desarrolló durante un periodo de cerca de 15 días. En varios intervalos de tiempo el peso de las muestras se determinó en donde una pérdida mayor de peso indica una mayor solubilidad en el material. Los datos se expresan como porcentaje de solubilidad (calculado en el peso original y el peso perdido en los periodos indicados) y se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

Tiempo (h)	pH 2.5		pH 3.2		pH 7.0	
	KPFA	5P	KPFA	5P	KPFA	5P
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5	12.1	11.7	7.1	5.0	-	-
72.0	20.2	16.9	10.9	8.0	2.6	1.1
144.0	25.2	19.2	19.9	14.2	-	-
360.0	27.4	21.6	19.9	16.3	5.5	1.8

De los datos de la tabla 3 aparece que la muestra preparada de la composición de acuerdo con la invención muestra un desempeño de solubilidad mejorado que el material KPFA disponible comercialmente

42

REIVINDICACIONES

1. Una composición de carbómero de vidrio de autoendurecido obtenible al tratar un polvo de vidrio con fluorosilicato con:

(a) un poli(dialquilsiloxano) que tiene grupos hidroxilo terminales, en donde los grupos alquilo contienen 1 a 4 átomos de carbono,

(b) Una solución de ácido acuoso,

(c) Separar el polvo de vidrio con fluorosilicato tratado con la solución de ácido acuoso

2. La composición de carbómero de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poli(dialquilsiloxano) es lineal o cíclico.

3. La composición de carbómero de vidrio autoendurecido de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde los grupos alquilo de los poli(dialquilsiloxano) son grupos metilo.

4. La composición de carbómero de vidrio de autoendurecido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones

33
43

1-3, en donde el poli(dialquilsiloxano) tiene una viscosidad cinemática en el rango de 1 a cerca de 100.000 cSt a 25°C.

5. La composición de carbómero de vidrio de autoendurecido de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en donde las partículas de polvo de vidrio de fluorosilicato tienen un tamaño promedio de cerca de 0.5 a cerca de 200 μm .
6. La composición de carbómero de vidrio de autoendurecido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicación 1-5, en donde la solución de ácido acuoso comprende un ácido inorgánico o un ácido orgánico.
7. La composición de carbómero de vidrio de autoendurecido de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el ácido orgánico es un polímero.
8. La composición de carbómero de vidrio de autoendurecido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicación 1-7, en donde la solución de ácido acuoso tiene un rango de pH de 2 a 7.
9. Proceso para la preparación de una composición de carbómero de vidrio de fluorosilicato se trata con:

- (a) un poli(dialquilsiloxano) que tiene grupos hidroxilo terminal, en donde los grupos alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono,
- (b) una solución de ácido acuoso,
- (c) separar el polvo de vidrio de fluorosilicato tratado de la solución de ácido acuoso.

10. El uso del carbómero de vidrio de autoendurecido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicación 1-8, como un material de relleno dental, un cemento de pegado dental, un cemento óseo o un material de reemplazo óseo.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/NL2004/000396A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 376 835 A (GASSER OSWALD ET AL) 15 March 1983 (1983-03-15) cited in the application column 1, lines 17-30 column 2 - column 3	1-10
A	US 5 453 456 A (MITRA SUMITA B ET AL) 26 September 1995 (1995-09-26) cited in the application column 2, lines 2-8, 18-34 column 3, lines 24, 25	1-10
A	DE 32 48 357 A (ESPE PHARM PRAEP) 5 July 1984 (1984-07-05) page 8, lines 15-32 page 9, line 24 - page 10, line 3 -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2004

Date of mailing of the international search report

11/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Böhm, I

29 NOV. 2005 17:28

NED. OCTROOIBUREAU 31 70 3527526

NR. 444 F. 20:23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/NL2004/000396

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 063 001 A (ZLOCHOWER ISAAC A) 13 December 1977 (1977-12-13) column 1, lines 11,12 column 2, lines 28-42 column 3, lines 8-36 column 4, lines 63-67	1-10

47

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.
PCT/NL2004/000396

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
Although claim 10 is directed to a method of treatment of the human/animal body (Article 52(4) EPC), the search has been carried out and based on the alleged effects of the compound/composition.
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lional Application No
PCT/NL2004/000396

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4376835	A	15-03-1983	DE 2929121 A1	12-02-1981
			AT 1336 T	15-07-1982
			AU 534012 B2	22-12-1983
			AU 6061180 A	22-01-1981
			CA 1156679 A1	08-11-1983
			DE 3060667 D1	02-09-1982
			EP 0023013 A2	28-01-1981
			JP 1229597 C	19-09-1984
			JP 56017943 A	20-02-1981
			JP 59005536 B	06-02-1984
			JP 1622085 C	09-10-1991
			JP 2039465 B	05-09-1990
			JP 59010872 A	20-01-1984
US 5453456	A	26-09-1995	US 5332429 A	26-07-1994
			US 5552485 A	03-09-1996
			US 5670258 A	23-09-1997
			AU 670913 B2	08-08-1996
			AU 2160892 A	08-01-1993
			AU 683600 B2	13-11-1997
			AU 5464696 A	01-08-1996
			BR 9206070 A	15-11-1994
			CA 2110265 A1	10-12-1992
			DE 69218202 D1	17-04-1997
			DE 69218202 T2	16-10-1997
			EP 0588950 A1	30-03-1994
			HK 1007732 A1	23-04-1999
			JP 3492682 B2	03-02-2004
			JP 6508337 T	22-09-1994
			JP 2001072688 A	21-03-2001
			MX 9202564 A1	01-05-1993
			NO 934304 A	31-01-1994
			WO 9221632 A2	10-12-1992
			ZA 9203911 A	24-02-1993
DE 3248357	A	05-07-1984	DE 3248357 A1	05-07-1984
			AT 32182 T	15-02-1988
			DE 3375457 D1	03-03-1988
			EP 0115058 A2	08-08-1984
			JP 1622100 C	09-10-1991
			JP 2044443 B	04-10-1990
			JP 59130805 A	27-07-1984
			US 4527979 A	09-07-1985
US 4063001	A	13-12-1977	US 4046948 A	06-09-1977

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

VAN WESTENBRUGGE, Andries
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82, P.O. Box 29720
NL-2502 LS The Hague
Netherlands

Date of mailing (day/month/year)

19 October 2005 (19.10.2005)

Applicant's or agent's file reference

P206802PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/NL2004/000396

International filing date (day/month/year)

03 June 2004 (03.06.2004)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant☒ the inventor☐ the agent☐ the common representative

Name and Address

VAN DEN BOSCH, Willem
J. Van Maerlantlaan 9
NL-2343 JX Oegstgeest
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person☒ the name☐ the address☐ the nationality☐ the residence

Name and Address

VAN DEN BOSCH, Willem, Frederik
J. Van Maerlantlaan 9
NL-2343 JX Oegstgeest
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office☐ the International Searching Authority☐ the International Preliminary Examining Authority☒ the designated Offices concerned☐ the elected Offices concerned☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.85

Authorized officer

Abderrezak SMAHI

Telephone No. (41-22) 338 8021

Form PCT/IB/306 (March 1994)

006830600

59 3

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION <i>PCT</i> MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA <i>(P)</i> INCOMPLETA	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable:

Fecha:



51

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

Bogotá,
2020

Doctor (a)
RODRIGUEZ D'ALEMAN DILIA MARIA

722

REFERENCIA	Radicación No.	5 123306
	Solicitud internacional	NL2004/000396
	Fecha inicio fase nacional	05/01/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	786

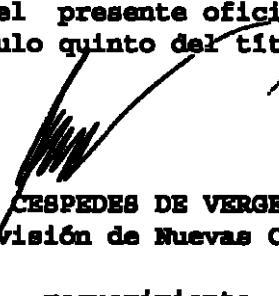
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 27. ENE. 2006
adpa11