



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
A61L 27/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070585

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de julio de 2012 (30.07.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201131486
13 de septiembre de 2011 (13.09.2011) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
[ES/ES]; CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
CARRASCOSA MOLINER, María Begoña [ES/ES];
Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).
LINARES SORIANO, Amparo [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

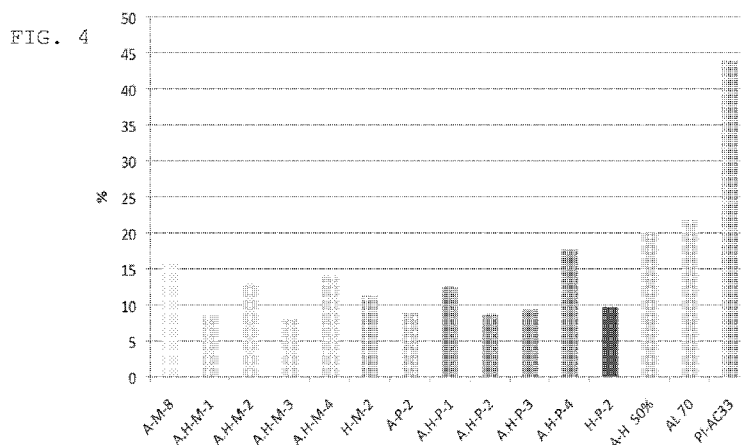
(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: PLASTER FOR CONSERVING AND RESTORING OSSEOUS MATERIALS

(54) Título : ESTUCO PARA LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE MATERIALES ÓSEOS



(57) Abstract: The present invention relates to a plaster for conserving and restoring osseous materials, which is characterized in that it comprises, in percentage terms by weight: (c) between 15% and 30% of at least one binder dissolved in acetone, in which said binder comprises 70% ethyl methacrylate and 30% methyl methacrylate; (d) between 26% and 74% of at least one inert filler selected from a group comprising gypsum, glass microspheres and marble powder, and also any of the combinations thereof. A further subject matter of the invention is the use of said plaster for conserving and restoring osseous materials.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un estuco para la conservación y restauración de materiales óseos, caracterizado por que comprende, en porcentaje en peso: (c) entre 15 % y 30 % de al menos un aglutinante disuelto en acetona, donde dicho aglutinante comprende 70 % de etil metacrilato y 30 % de metil metacrilato; (d) entre

[Continúa en la página siguiente]



26 % y 74 % de al menos una carga inerte seleccionada de un grupo que consiste en yeso, microesferas de vidrio y polvo de mármol, así como cualquiera de sus combinaciones. Asimismo, es objeto de la invención el uso de dicho estuco para la conservación y restauración de materiales óseos.

**Estuco para la conservación y restauración de materiales
óseos**

Sector de la técnica

5 La presente invención se refiere al campo de la restauración. En concreto, se refiere al campo de la restauración de materiales óseos.

Estado de la técnica anterior a la invención

10 La finalidad de toda intervención de conservación y restauración de patrimonio es la conservación, por lo que se han establecido unos criterios de actuación que deberían de cumplirse en cualquier intervención con el fin de poder preservar y transmitir las obras en las mejores condiciones
15 a las generaciones futuras. Por ello, antes de realizar cualquier actuación, es primordial conocer tanto el estado de conservación como las características del material, así como los tratamientos, técnicas y materiales más idóneos para su intervención.

20 En los contextos arqueológicos, los restos óseos son los materiales que se encuentran con mayor frecuencia, después de las cerámicas, en un yacimiento. Entre esos restos óseos se pueden distinguir tanto restos humanos como de fauna, así como los manufacturados con éstos últimos, objetos
25 utilitarios como instrumentos, utensilios y accesorios u objetos de carácter decorativo (normalmente con marfiles), simbólico, religioso, o pertenecientes a rituales.

 El mayor problema que se presenta a la hora de intervenir un material óseo viene dado por la sensibilidad
30 que presenta éste a la humedad. Este tipo de materia orgánica es higroscópica y anisotrópica, por lo que tiene la capacidad de retener o ceder agua a la atmósfera, dependiendo de las circunstancias ambientales, para adaptarse a la humedad relativa del medio en el que está,
35 pudiendo sufrir deformación direccional en cada uno de sus tres ejes.

 Como toda sustancia orgánica, se mantiene intacta en condiciones estables, pero en el momento de la exhumación se

desencadenan una serie de alteraciones al verse en la necesidad de readaptarse a las nuevas condiciones del medio hasta llegar a mantener el equilibrio con el medio que les rodea. Estas nuevas condiciones, mecánicas y físicas, provocan por tanto problemas de contracción y/o dilatación. Los cambios de volumen y tensiones se ven traducidos en fracturas, grietas y fisuras, rayándose longitudinalmente según los ejes de formación del tejido óseo, lo que contribuye al consecuente desmoronamiento de la pieza (Bouzas Abad, A. et al., Monte Buciero 9 (2003), 267-275).

Dada la alta sensibilidad que este material muestra ante la humedad, el objeto planteado es conseguir un estuco o masilla de relleno idóneo para obras sensibles al agua, como alternativa a las empleadas hasta el momento para la reintegración volumétrica de lagunas en materiales óseos arqueológicos. Puesto que el problema de la reintegración volumétrica no sólo se limita a la decisión de proceder a su reconstrucción, sino a la elección del material, la masilla de relleno debe de cumplir con la mayoría de los requisitos o propiedades que se le exige a un buen estuco, así como la idoneidad con el material constitutivo de la pieza, de tal manera que no ocasione posteriores patologías sobre la obra.

En general, los tratamientos de conservación y restauración de material óseo se limitan normalmente a la estabilización de la pieza, siendo los más frecuentes: limpieza, consolidación y montaje de fragmentos.

La reintegración volumétrica es poco frecuente, pudiendo ser considerado como un tratamiento objetivo, y oculta información del corte transversal del ejemplar original (White, T.D. y Folkens, P., The Human Bone Manual 18 (2005), 338). No obstante, es llevada a cabo cuando las piezas presentan problemas de estabilidad estructural, por motivos de conservación, con objeto de devolver la resistencia mecánica, por criterios pedagógicos y por la posibilidad de su posterior manipulación si son destinadas a estudio o presentados en exposiciones.

En el caso de tomar la decisión de llevar a cabo la reintegración formal es necesaria la elección de un material

idóneo y compatible a las características específicas de la obra. Sin embargo hasta el momento, la conservación y la restauración de los materiales óseos ha sido un asunto abordado superficialmente. En los tratamientos restaurativos
5 llevados a cabo en la reposición de lagunas en diversas instituciones públicas y en talleres privados se han ido empleado materiales de estuco tradicional, como la "escayola", sin ahondar en los factores de alteración que éstos pueden provocar sobre este tipo de materiales, al
10 tratarse de un material que se caracteriza por su higroscopicidad y anisotropía.

Todos ellos coinciden en aplicar a la fractura un estrato intermedio de Paraloid® B-72 al 5-10% para facilitar la reversibilidad del estuco. Algunos de ellos emplean
15 escayolas o yesos dentales de diferentes durezas, y otros, estucos de resinas epoxi-Araldit®, madera, cera I76 (ideada por el centro de Restauración de la *Soprintendenza Archeologica per la Toscana* en Florencia) o Primal® AC-33, así como cargas de distintas densidades.

Parte de la problemática de algunas intervenciones radica en el empleo de masillas de relleno o estucos que son considerados idóneos para la reintegración de cerámicas y que se han ido empleando por sistema en los talleres de restauración sobre materiales óseos.

El empleo de escayola como estuco, al ser un material rígido, presenta un comportamiento diferente ante el envejecimiento, provocando un estrés a la pieza que se ve traducido en grietas, desprendimientos y separaciones en la zona de contacto con la fractura. Otra problemática que se
30 presenta en estucos a base de yeso o cualquier material que contenga alguna emulsión acuosa, es la transmisión de higroscopicidad, al tratarse de piezas sensibles a la humedad. El estuco de cera (receta I76) no aporta humedad a la pieza, pero por el contrario se ha de tener en cuenta que
35 es altamente sensible al calor, presentando además problemas de adhesión en lagunas de gran tamaño. Adicionalmente, tal y como se muestra en la imagen representada en la figura 1 (FIG. 1), presenta problemáticas similares a los estucos de

yeso (fisuras, desprendimientos...).

Entre las ventajas del estuco tradicional, se encuentran las siguientes: permite un ajuste cromático previo mediante la aplicación de pigmentos y un posterior retoque una vez seco, es reversible, permite una buena adhesión entre diferentes estratos mediante humectación previa de la superficie, presenta una buena trabajabilidad una vez seco y permite nivelación en estado mordiente, es fácil de manipular y presenta poca toxicidad.

Sin embargo, también presenta ciertas desventajas: da lugar a coloraciones desiguales de las diferentes aplicaciones por variación de pigmento o cantidad de agua, requiere un estrato intermedio, es rígido y se desprende y separa del original por no adaptarse a las necesidades de contracción y dilatación de la pieza, presenta una gran capacidad de absorbencia y requiere un largo proceso de fraguado hasta la evaporación del agua con riesgos de transmitir humedad a la pieza. De este modo, provoca deformaciones e hinchamiento en los bordes de la fractura, por lo que no resulta una masilla útil para piezas sensibles a la humedad.

Es por tanto, objeto de esta invención, presentar un nuevo material de estuco para la conservación y restauración de materiales óseos. En concreto, es objeto de la invención presentar un estuco o masilla con buenas características de flexibilidad para adaptarse a las posibles variaciones dimensionales de la pieza, y que además permanezca estable a las fluctuaciones medioambientales a largo plazo.

Como antecedente más próximo a la invención se encuentra la masilla experimental empleada en la asignatura de Proyectos II Conservación y Restauración de materiales Óseos y Paleontológicos de la Licenciatura en Bellas Artes de la Universidad Politécnica de Valencia (Línea de Intensificación Conservación y Restauración de Bienes Culturales). De este modo, partiendo del uso del Paraloid® B-72 como aglutinante de distintas y diversas cargas, así como de su combinación, se ha llegado a obtener un estuco con propiedades sorprendentemente ventajosas, derivadas del

efecto sinérgico de sus diferentes componentes.

Descripción de la invención

Es por tanto, un primer objeto de esta invención, presentar un nuevo material de estuco para la conservación y restauración de materiales óseos. En concreto, este nuevo estuco se caracteriza por presentar unas características óptimas de flexibilidad para adaptarse a las posibles variaciones dimensionales de la pieza sobre la que sea aplicado, además de permanecer estable a las fluctuaciones medioambientales a largo plazo.

De manera particular, la masilla de relleno o estuco de la presente invención se caracteriza por que comprende, en porcentaje en peso:

- (a) entre 15% y 30%, más preferentemente entre 20% y 25%, de al menos un aglutinante, siendo dicho aglutinante Paraloid® B-72 (70% etil metracrilato, 30% metil metracrilato) disuelto en acetona (CH_3COCH_3), preferentemente al 20%;
- (b) entre 26% y 74%, más preferentemente entre 45% y 55% de al menos una carga seleccionada entre yeso, microesferas de vidrio (con una granulometría preferentemente seleccionada entre 0 y 50 μm) y polvo de mármol (preferentemente con una granulometría seleccionada de MK000 Ø 0.0-0.7 mm), o cualquiera de sus combinaciones.

De manera preferente, el yeso es seleccionado entre yeso piedra dental (tipo III) y escayola cerámica, o una combinación de los anteriores, preferentemente, al 50%.

Asimismo, de manera preferente, el yeso piedra dental tipo III puede consistir en Hebodur® dental (sulfato de calcio bihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de color crema claro. A su vez, la escayola cerámica puede consistir preferentemente en un yeso de color blanco denominado Alamo 70® (sulfato de calcio hemihidratado). Finalmente, las microesferas de vidrio seleccionadas se caracterizan por presentar preferentemente una composición de SiO_2 (72.5%); CaO (9.8%); Al_2O_3 (0.4%); NaO (13.7%); MgO (3.3%); $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ (0.2%) y K_2O

(0,1%).

En una realización preferida de la invención la combinación de cargas en el estuco puede comprender, en porcentaje en peso, de 45-50% Hebodur® y de 50-55% microesferas de vidrio.

La elección del Paraloid B72® al 20% como material ligante viene justificado por ser una resina acrílica de aspecto incoloro y transparente, con poca tendencia a amarillear con el tiempo y por resultar muy estable frente a la mayor parte de los agentes ambientales. Además, presenta resistencia al agua, al alcohol, a los álcalis y a los ácidos y débil reactividad con pigmentos. Asimismo, presenta buenos resultados en el empleo de otras fases de restauración sobre material óseo, tanto como consolidante o como adhesivo.

El empleo de este ligante, en combinación con el resto de componentes, ofrece un estuco con óptimas propiedades de adhesión y reversibilidad. Otras ventajas del estuco de la invención son las siguientes:

- Permite obtener un ajuste cromático similar al del hueso. Este ajuste cromático viene dado por el empleo de diferentes cargas y dosificaciones. Asimismo, ofrece la posibilidad de realizar una posterior reintegración cromática en zonas puntuales dependiendo del croma de degradación del hueso;
- Experimenta una mínima variación del volumen y contracción en el proceso de secado, siendo el agrietamiento prácticamente nulo;
- No presenta problemas de reversibilidad;
- Ofrece una buena adhesión entre diferentes estratos;
- Evita la necesidad de aplicar un estrato intermedio, al ser la misma resina que se emplea para dicho fin en otros estucos;
- Permite una buena trabajabilidad en cuanto a texturas, pulido, etc.;
- En las pruebas de absorción, se observa una mínima absorbencia, dando como resultado un estuco de escasa porosidad que no requiere una posterior impermeabilización;

· Al no ser un estuco a base de agua, ni elaborado a partir de emulsiones acuosas, no aporta humedad a la pieza con su consecuente deformación, resultando una masilla muy útil para piezas sensibles al agua;

5 · Permite obtener, mediante múltiples formulaciones y modificando sus proporciones, una consistencia más o menos pastosa, de durezas variables, adaptando así sus propiedades a las exigencias del hueso;

10 · Como características de comportamiento, se puede señalar que aglomera correctamente y se adhiere sin ninguna dificultad.

Es un objeto adicional de la invención el uso del estuco para la conservación y restauración de materiales óseos.

15

Breve descripción de las figuras

La **Figura 1** muestra la imagen de un cráneo de camello procedente de la colección del Museo Arqueológico de Llíria (Valencia), así como un detalle de grietas, fisuras y zona de desprendimiento del estuco ;

20 La **Figura 2** muestra un conjunto de probetas de estuco experimental y estuco tradicional (tamaño 3.0x3.0x0.5 cm);

La **Figura 3** muestra los resultados del ensayo de trabajabilidad/Probeta AH-M-1 del conjunto de probetas de estuco experimental y estuco tradicional;

25 La **Figura 4** muestra una representación del contenido de humedad alojado en el sistema poroso de las probetas;

Ejemplos

30 A continuación se describen una serie de ensayos llevados a cabo a partir de realizaciones particulares o preferidas de la invención.

Los materiales seleccionados para preparar el estuco de la invención sometido a ensayo han sido: Paraloid® B-72, Alamo 70®, Herbodur®, microesferas de vidrio y polvo de mármol.

35 El conjunto de probetas obtenidas del estuco experimental acrílico se han dividido en los siguientes

grupos, en función de la carga inerte empleada (FIG. 2):

- A-M Alamo 70® + Microesferas de vidrio;
- AH-M Alamo 70® + Hebodur® + Microesferas de vidrio;
- H-M Hebodur® + Microesferas de vidrio;
- 5 • A-P Alamo 70® + Polvo de mármol;
- AH-P Alamo 70® + Hebodur® + Polvo de mármol;
- H-P Hebodur® + Polvo de mármol;
- P20% Alamo 70®; Alamo 70® + Hebodur®; Hebodur®.

10 La proporción de los componentes de las diferentes dosificaciones del estuco experimental acrílico en porcentaje en peso según carga se reflejan en la Tabla 1.

Tabla 1

Conjunto de muestras del estuco experimental			Carga		Material ligante
Estuco acrílico			Alamo 70®	Microesferas de vidrio	Paraloid B-72 20%
	Grupo A-M	A-M-4	50%	50%	5 ml
		A-M-8	45%	55%	5 ml
		A-M-9	26%	74%	5 ml
		A-M-10	74%	26%	5 ml
			Alamo 70® Hebodur® 50%	Microesferas de vidrio	Paraloid B-72 20%
	Grupo AH-M	AH-M-1	50%	50%	5 ml
		AH-M-2	45%	55%	5 ml
		AH-M-3	26%	74%	5 ml
		AH-M-4	74%	26%	5 ml
			Hebodur®	Microesferas de vidrio	Paraloid B-72 20%
	Grupo H-M	H-M-1	50%	50%	5 ml
		H-M-2	45%	55%	5 ml
		H-M-3	26%	74%	5 ml
		H-M-4	74%	26%	5 ml
			Alamo 70®	Polvo de mármol	Paraloid B-72 20%
	Grupo A-P	A-P-1	50%	50%	5 ml
		A-P-2	45%	55%	5 ml
		A-P-3	26%	74%	5 ml
		A-P-4	74%	26%	5 ml
			Alamo 70® Hebodur® 50%	Polvo de mármol	Paraloid B-72 20%
	Grupo AH-P	AH-P-1	50%	50%	5 ml
		AH-P-2	45%	55%	5 ml
		AH-P-3	26%	74%	5 ml
		AH-P-4	74%	26%	5 ml

			Hebodur®	Polvo de mármol	Paraloid B-72 20%
	Grupo H-P	H-P-1	50%	50%	5 ml
		H-P-2	45%	55%	5 ml
		H-P-3	26%	74%	5 ml
		H-P-4	74%	26%	5 ml
			Alamo 70®	Hebodur®	Paraloid B-72 20%
	Grupo P20%	A-P20%	100%	-	5 ml
		AH-P20%	50%	50%	5 ml
		H-P20%	-	100%	5 ml

Para comprobar si el estuco de la invención cumple con los requisitos de selección de un estuco idóneo, se llevaron a cabo en primer lugar, los ensayos de laboratorio que se describen a continuación. Estos ensayos se pueden clasificar en dos grupos: físico-mecánicos y de envejecimiento artificial acelerado, empleando para ello la siguiente metodología:

• Ejemplo 1. Ensayos físico-mecánicos:

- Determinación de trabajabilidad;
- Tensión superficial;
- Determinación absorción de agua;
- Resistencia al choque térmico;

• Ejemplo 2. Ensayos de envejecimiento artificial acelerado:

- Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz ultravioleta;
- Envejecimiento artificial acelerado termo-higrométrico.

Ejemplo 1. Ensayos físico-mecánicos

1.1 Determinación de la trabajabilidad.

Como características en comportamiento podemos señalar que:

- Aglomeran correctamente;
- Permiten una buena aplicación entre diferentes estratos y se adhieren sin dificultad a la superficie del hueso;
- Permiten la trabajabilidad y pulido de la superficie con facilidad, dando como resultado diversas texturas y variaciones tonales similares a la textura de la

superficie del hueso;

- Son reversibles en el solvente empleado.

En la FIG. 3 se puede apreciar el conjunto de probetas trabajadas, así como el resultado del ensayo de trabajabilidad/Probeta AH-M-1.

En cuanto a la composición, se puede concluir que las probetas que contienen microesferas de vidrio como parte de la carga dan como resultado superficies más lisas y uniformes que en las que se ha empleado polvo de mármol, las cuales necesitan en la mayoría de los casos una segunda aplicación.

1.2 Determinación de la absorción de agua.

Tras someter las probetas a inmersión libre en agua desionizada a presión atmosférica constante durante 24h, los resultados obtenidos, reflejados en la Tabla 2 (FIG. 4), muestran valores extremadamente bajos para las masillas acrílicas, especialmente el grupo AH-M, dando como resultado un estuco de escasa porosidad y de mínima absorbencia.

La masilla AH-50% manifiesta un mayor volumen poroso intercomunicado, por lo que la capacidad de absorción demostrada conlleva la aportación de humedad al original. Estos resultados vienen reforzados con el ensayo de tensión superficial.

Tabla 2. Contenido de humedad alojado en el sistema poroso de las probetas.

	Muestras		Masa g antes de inmersión	Masa g después de inmersión	% peso
Estuco Experimental	A-M	A-M-8	5,7	6,6	15,79
	AH-M	A.H-M-1	5,8	6,3	8,62
		A.H-M-2	5,4	6,1	12,96
		A.H-M-3	6,3	6,8	7,94
		A.H-M-4	5,7	6,5	14,04

	H-M	H-M-2	6,2	6,9	11,29
	A-P	A-P-2	6,7	7,3	8,96
	AH-P	A.H-P-1	5,6	6,3	12,50
		A.H-P-2	6,9	7,5	8,70
		A.H-P-3	6,4	7	9,37
		A.H-P-4	6,2	7,3	17,74
	H-P	H-P-2	6,2	6,8	9,68
Estuco Tradicional		A-H 50%	9,4	11,3	20,21
		AL 70	8,7	10,6	21,84
Estuco Comercial		PI-AC33	5,7	8,2	43,86

Ejemplo 2. Ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

Con objeto de observar cómo se comporta la combinación de materiales seleccionados para la elaboración de las probetas frente a las tres causas de degradación más comunes: iluminación, temperatura y humedad, mediante la simulación de condiciones de largo plazo en un corto periodo de tiempo, se decide someter a las probetas correspondientes a los grupos AH-M y AH-P y al "estuco tradicional" A-H 50% a los siguientes ensayos de envejecimiento acelerado ultravioleta y termo-higrométrico.

Se han realizado dos mediciones colorimétricas: una medición previa y otra tras el envejecimiento mediante un espectrofotómetro Minolta CM-2600d, eligiendo como condiciones de medida el iluminante estándar CIE tipo D65 (luz día, temperatura de color 6500 K) y el observador estándar 10° (KONICA MINOLTA SENSING, Inc.)

En ambos ensayos los datos se tomaron con componente especular incluida (SCI), y con componente especular excluida (SCE). Al no apreciarse diferencias entre SCI y SCE, se decidió trabajar con los valores con brillo (SCI).

En cuanto a los espacios de color, se han utilizado los perceptivos CIELAB y CIELCH.

Para evaluar los resultados se ha empleado el parámetro de diferencia de color (ΔE^*ab). El cálculo de los resultados se ha basado en los datos aportados por Melgosa, que califica como diferencia de color "supraumbral" a aquella en torno a 1.75 unidades CIELAB.

2.1 Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz Ultravioleta.

La instrumentación empleada en el envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz Ultravioleta ha sido una cámara de envejecimiento acelerado QUV-Basic con una lámpara UV UVB-313EL.

Las probetas han sido expuestas a un ciclo de 297 horas bajo radiación ultravioleta continua, para determinar la resistencia de las masillas experimentales a la luz artificial de lámparas ultravioleta. Tras el ensayo se puede apreciar que según la composición de carga inerte, responden mejor al envejecimiento el grupo AH-M que el AH-P, excepto AH-M-1, como se puede apreciar en la Tabla 3.

Los mejores resultados en cuanto a la variación total de color recaen en las probetas AH-M-2 y AH-P-3. El grupo AH-P sufre una mayor variación en claridad respecto a AH-M, lo que se traduce en un mayor blanqueamiento de la superficie. La masilla tradicional AH-50% destaca del conjunto de las anteriores por la pérdida de saturación del color de la superficie.

Tabla 3. ΔL^* , ΔE^*ab , ΔC^* y Δh° tras el ensayo de envejecimiento artificial acelerado U.V.

	AH-P-1	AH-P-2	AH-P-3	AH-P-4	AH-M-1	AH-M-2	AH-M-3	AH-M-4	AH-50%
ΔE^*ab	3,43	2,70	2,17	3,42	4,49	1,94	2,65	3,15	2,08
ΔL^*	3,23	2,55	1,94	3,28	2,43	1,39	0,51	2,54	1,97
ΔC^*	0,80	0,58	0,82	0,46	3,03	1,20	2,53	1,66	-0,49
Δh°	4,00	3,79	3,65	4,00	8,55	3,38	3,09	4,21	2,65

2.2 Envejecimiento artificial acelerado

termohigrométrico.

La instrumentación empleada en el envejecimiento artificial acelerado termohigrométrico ha sido una cámara climática Dycomtal DI-100 con rango de temperatura entre -25°C y -150°C y rango de HR entre 15%. Los gradientes de refrigeración y calentamiento fueron de 1 y 2°C/minuto respectivamente.

En el siguiente ensayo, se han sometido las probetas a un total de cinco ciclos frío-seco y cinco ciclos cálidos. Los parámetros seleccionados han sido:

- Ciclo 1: 6°C-30% HR durante 24h para clima frío-seco;
- Ciclo de transición de 12 h;
- Ciclo 2: 40°C-80% HR para un clima cálido y húmedo.

Para evaluar los resultados se ha empleado el parámetro de diferencia de color (ΔE^*ab).

Respecto al aumento de ΔE^*ab es más visible en el caso de AH-M-3 con valor 4.27, seguido de AH-M-2 y AH-P-1, con valores superiores a 1.80.

Como muestra en la Tabla 4, podemos determinar que son más estables al envejecimiento artificial acelerado termohigrométrico AH-P-2, AH-P-3 y AH-M-4, presentando un menor aumento de ΔE^*ab respecto al estuco tradicional AH-50%, incluido dentro de los parámetros en torno a 1.75. El descenso observado en ΔL^* significa que se ha producido un ligero oscurecimiento de la superficie.

Tabla 4. ΔL^* , ΔE^*ab , ΔC^* y Δh° tras el ensayo de envejecimiento artificial acelerado H-T.

	AH-P-1	AH-P-2	AH-P-3	AH-P-4	AH-M-1	AH-M-2	AH-M-3	AH-M-4	AH-50%
ΔE^*ab	3,43	2,70	2,17	3,42	4,49	1,94	2,65	3,15	2,08
ΔL^*	3,23	2,55	1,94	3,28	2,43	1,39	0,51	2,54	1,97
ΔC^*	0,80	0,58	0,82	0,46	3,03	1,20	2,53	1,66	-0,49
Δh°	4,00	3,79	3,65	4,00	8,55	3,38	3,09	4,21	2,65

2.3 2° Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz Ultravioleta.

Tras obtener los mejores resultados por la probetas "AH-M-2" elaboradas con una diferencia mínima entre microesferas de vidrio/polvo de mármol y Alamo70®-Hebodur®

al 50%, se decide someter de nuevo al envejecimiento probetas elaboradas con el mismo volumen de carga. Se han seleccionado para esta segunda fase del envejecimiento las probetas: A-M-8, A-P-2, A-P20%, AH-M-2, AH-P-2, AH-P20%, H-M-2, AH-P-2, H-P20%, del grupo de masillas experimentales acrílicas. De las masillas tradicionales, se han seleccionado AH-50% y Alamo 70®.

Las probetas, al igual que en el primer envejecimiento por irradiación ultravioleta, han sido expuestas a un ciclo de 297 horas bajo radiación ultravioleta continua.

Tras el ensayo se puede apreciar que las probetas elaboradas sin parte de carga inerte como las "P20%" sufren cambios más visibles que el resto de probetas. Según la composición de carga inerte, siguen respondiendo mejor al envejecimiento las probetas elaboradas con Microesferas de Vidrio que con Polvo de mármol, como se puede apreciar en la Tabla 5.

Tabla 5. ΔL^* , ΔE^*_{ab} , ΔC^* y Δh^a tras el 2º ensayo de envejecimiento artificial acelerado U.V.

	A-P-2	AH-P-2	H-P-2	A-M-8	AH-M-2	H-M-2	A70 P20%	A-H P20%	H P20%	AH-50 %	Alamo 70
■ ΔE^*_{ab}	2,36	2,70	4,19	1,11	1,94	2,37	3,28	3,51	4,31	2,08	1,61
■ ΔL^*	2,27	2,55	2,73	1,01	1,39	0,44	3,19	3,37	3,69	1,97	1,54
■ ΔC^*	-0,53	0,58	3,03	0,36	1,20	2,25	-0,64	0,61	2,01	-0,49	-0,43
■ Δh^a	3,76	3,79	4,43	2,78	3,38	3,20	4,75	4,39	3,99	2,65	2,72

Otro punto importante a resaltar es el aumento observado en el valor de cambio de color total ΔE^*_{ab} relacionado con el empleo de yesos dentales, siendo menos acusado para las probetas de Alamo 70® y ligeramente más visible en las de Hebodur®. En ningún caso son cambios muy significativos.

2.4 2º Envejecimiento artificial acelerado termohigrométrico.

De la misma manera que en el ensayo anterior, se han seleccionado para esta segunda fase del envejecimiento las probetas: A-M-8, A-P-2, A-P20%, AH-M-2, AH-P-2, AH-P20%, H-

M-2, AH-P-2, H-P20%, del grupo de masillas experimentales acrílicas. De las masillas tradicionales se han seleccionado AH-50% y Alamo® 70.

En este ensayo, las probetas han sido sometidas a un clima extremo en condiciones de humedad de 85-90% HR y temperaturas constantes de 22.5-23°C durante 17 días.

En primer lugar, hay que destacar que las masillas elaboradas sin cargas como polvo de mármol o microesferas de vidrio (H-P20%, AH-P20%, A-P20%) sufren variaciones más perceptibles y obtienen un peor comportamiento en cuanto a ΔL^* y ΔE^*_{ab} , que cuando se le añaden otras cargas en la preparación, oscilando entre 2 y 7.5 Unidades CIELAB.

En segundo lugar, al contrario que en el envejecimiento artificial ultravioleta, permanecen más estables las probetas elaboradas con polvo de mármol que las microesferas de vidrio. Respecto a los cambios sufridos en ΔE^*_{ab} , es más perceptible en AH-P-2, deduciendo que en combinación con polvo de mármol, el resto de cargas añadidas funcionan mejor por separado que mezcladas al 50%. Respecto al grupo M (Microesferas de vidrio), es de resaltar que la probeta H-M-2 obtiene cambios más perceptibles que el resto. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. ΔL^* , ΔE^*_{ab} , ΔC^* y Δh° tras el 2º ensayo de envejecimiento artificial acelerado H-T.

	A-P-2	AH-P-2*	H-P-2	A-M-8	AH-M-2*	H-M-2	A70 P20%	A-H P20%	H P20%	AH-50%*	Alamo 70
ΔE^*_{ab}	1,11	2,42	1,97	1,28	1,40	4,73	2,42	4,37	7,09	0,88	0,49
ΔL^*	-0,47	-0,66	0,12	0,27	0,18	-0,25	-0,90	-1,57	-2,00	0,00	-0,01
ΔC^*	0,98	2,27	1,88	1,22	1,34	4,66	2,19	4,02	6,70	0,85	0,49
Δh°	1,87	2,96	2,80	2,42	2,44	3,28	3,53	3,69	4,24	1,37	0,66

Conclusiones:

Todas las probetas se pesaron y acotaron antes y después de cada ensayo. Tras el sometimiento de las probetas a los ensayos térmicos se observa que en su conjunto son todas favorables sin apreciarse variaciones dimensionales importantes, salvo en la AH-P-1 y AH-P-2 que presentaron una disminución más significativa en su volumen, sin que se

aprecie ningún indicio de fisuración. Por lo que se estima, se trata de un estuco que se adapta a las variaciones direccionales que experimenta el material óseo en relación a los cambios de temperatura y humedad.

5 La variación producida en el incremento de color total (ΔE^*ab) de las masillas, es más destacado en las probetas de cámara lumínica que en cámara climática, en menos tiempo de exposición.

10 Respecto a la masilla tradicional AH-50%, en general permanece estable a ambos ensayos de envejecimiento. AH-M-2 permanece más estable a la radiación ultravioleta que AH-50%. Como se puede observar en la Tabla 3, presenta un valor inferior respecto a ΔE^*ab ; mientras que AH-M-4, AH-P-2 y AH-P-3 responden mejor a las variaciones de humedad y
15 temperatura.

Comparando los resultados obtenidos por diferencia de la carga inerte (microesferas de vidrio o polvo de mármol), manteniendo las mismas dosificaciones, se observan diferencias en su comportamiento. Los cambios de color son
20 más evidentes para la probeta AH-M-1 (U.V) y AH-M-3 (H-T). Los mejores resultados son obtenidos por las probetas elaboradas con una diferencia mínima entre microesferas de vidrio/polvo de mármol (52,63%) y Alamo70®-Hebodur® al 50% (47%, 37%). En ambos casos, AH-M-2 responde mejor ante la
25 radiación ultravioleta, mientras que AH-P-2 responde mejor a los cambios de humedad y temperatura.

Tras la segunda fase de envejecimiento acelerado se puede concluir que la acción de la radiación U.V produce un ligero blanqueamiento de la superficie, más perceptible en
30 las masillas elaboradas con polvo de mármol. Tras el ensayo de H-T, se produce una saturación del color en relación al aumento de parte de Hebodur® en las masillas; menos en H-M-2. Las masillas elaboradas con microesferas de vidrio mantienen mejores resultados que las elaboradas con polvo de
35 mármol.

En resumen, tras los estudios realizados, se puede concluir que el estuco de la invención muestra características mejoradas en comparación con los estucos

tradicionales empleados hasta el momento:

• La resina acrílica Paraloid® B-72 con la incorporación de materias de carga ha obtenido un buen resultado, aglutinando la masilla de forma homogénea y permitiendo la superposición de capas. Se ha observado un arrastre de la capa inferior al aplicar la segunda capa independientemente del espesor de ambas capas.

• La buena aglutinación entre los componentes de la masilla ha permitido, una vez seco, la trabajabilidad y texturización de la superficie que se ha conferido con herramientas mecánicas por abrasión y surcos.

• El grado de pastosidad de la masilla ha definido el modo de distribuirla en el molde, por vertido o con ayuda de la espátula. La facilidad de manejo ha variado según las materias elegidas.

• Se ha obtenido una carta de colores, al conferir la materia de carga su propio color. Los colores propios de las materias de carga utilizadas han sido el blanco, gris y beige, pudiéndose emplear en realizaciones particulares otra serie de pigmentos.

Reivindicaciones

1. Estuco para la conservación y restauración de materiales óseos, caracterizado por que comprende, en porcentaje en peso:
- (a) entre 15% y 30% de al menos un aglutinante disuelto en acetona, donde dicho aglutinante comprende 70% de etil metracrilato y 30% de metil metracrilato;
- (b) entre 26% y 74% de al menos una carga inerte seleccionada de un grupo que consiste en yeso, microesferas de vidrio y polvo de mármol, así como cualquiera de sus combinaciones.
2. Estuco, de acuerdo a la reivindicación 1, donde el aglutinante se encuentra comprendido entre un 20% y un 25% en peso.
3. Estuco, de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde la carga inerte se encuentra comprendida entre un 45% y un 55% en peso.
4. Estuco, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el yeso es seleccionado entre yeso piedra dental Tipo III y escayola cerámica, o cualquiera de sus combinaciones.
5. Estuco, de acuerdo a la reivindicación 4, donde la combinación de yeso piedra dental Tipo III y escayola cerámica es al 50% en peso.
6. Estuco, de acuerdo a la reivindicación 4 o 5, donde el yeso piedra dental Tipo III es sulfato de calcio bihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
7. Estuco, de acuerdo a la reivindicación 4 o 5, donde la escayola cerámica es sulfato de calcio hemihidratado.
8. Estuco, de acuerdo a la reivindicación 6, donde la carga

inerte comprende de 45% a 50% de sulfato de calcio bihidratado y de 50% a 55% de microesferas de vidrio.

- 5 9. Uso de un estuco de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la conservación y restauración de materiales óseos.

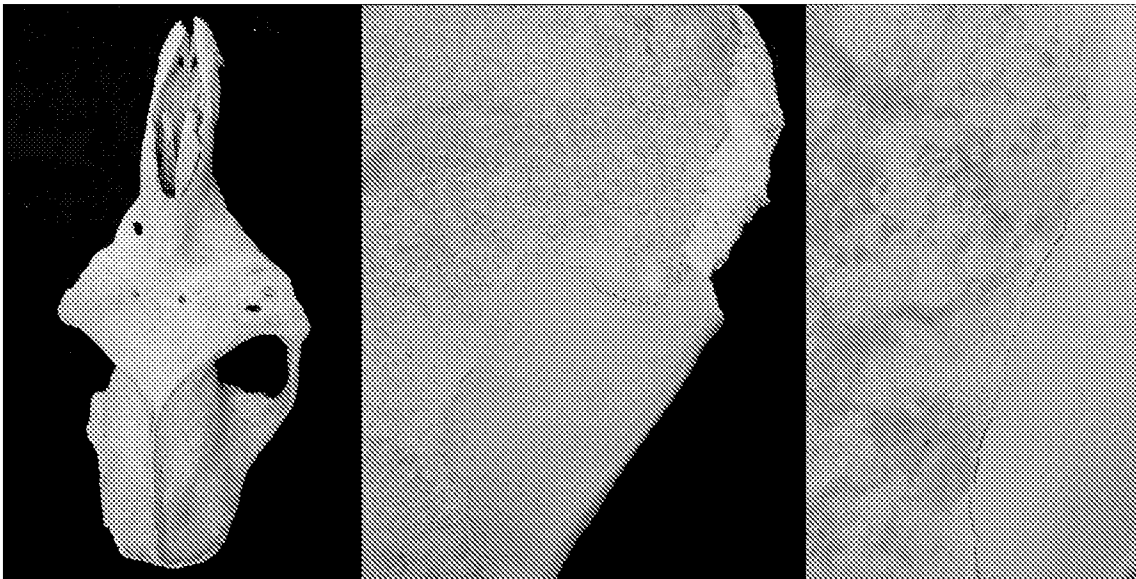


FIG. 1

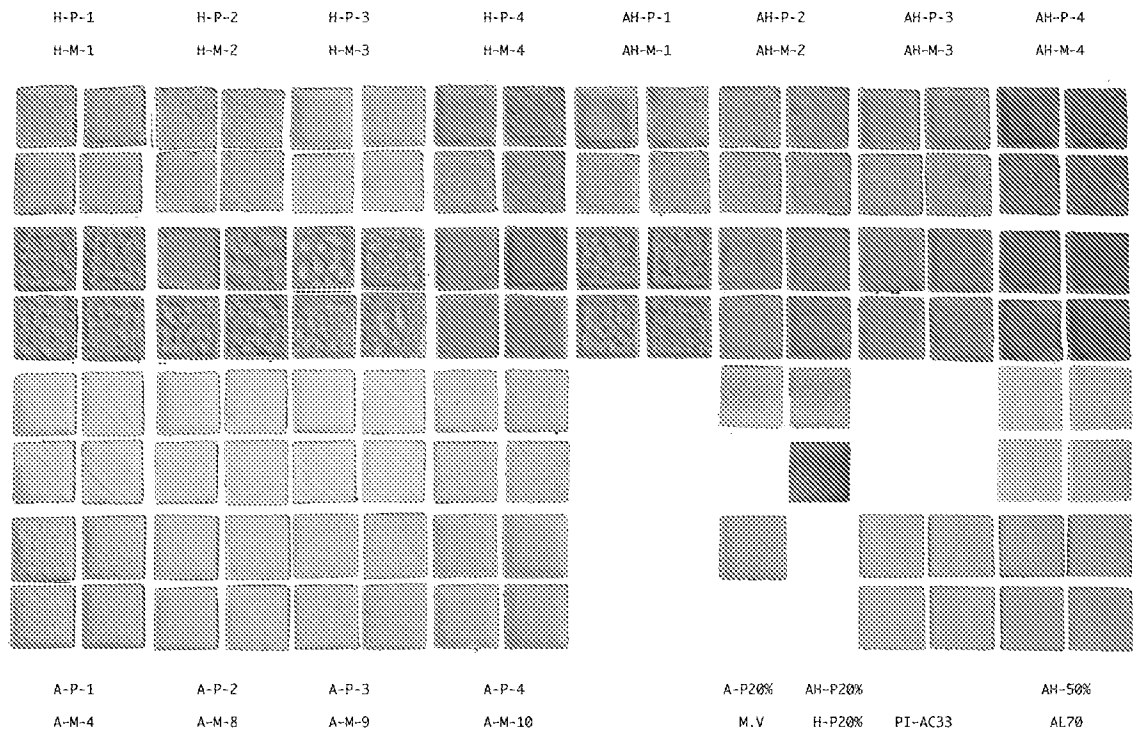


FIG. 2

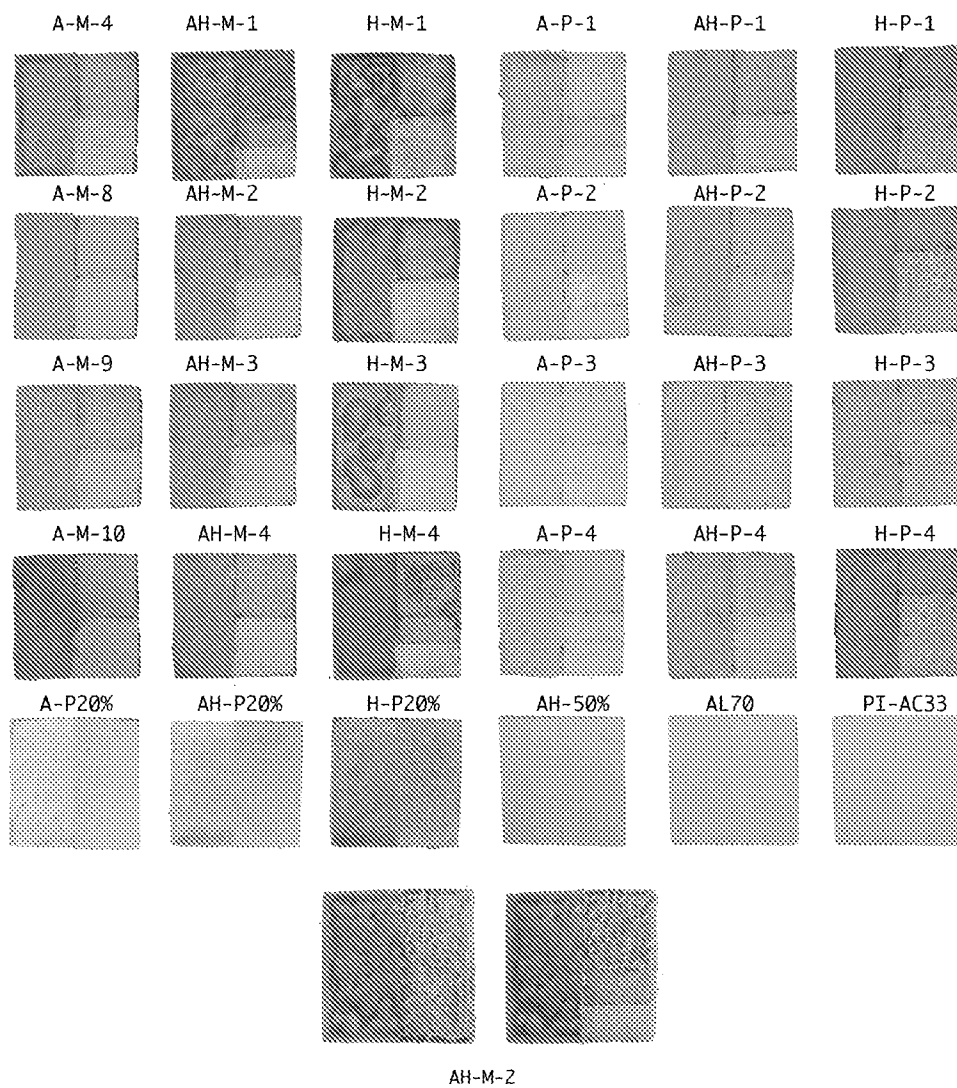


FIG. 3

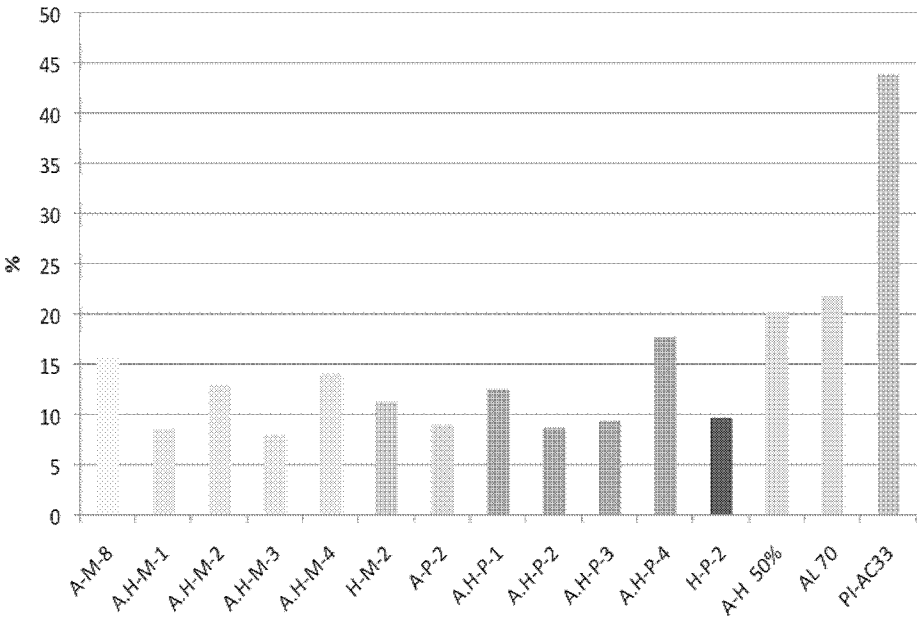


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L27/02 (2006.01)

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)

A61L

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 practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES ES225224 T3 (BONE SUPPORT AB) 16.04.2003, the whole document.	1-9
A	WO 87/05521 A1 (UNIVERSITY OF MEDICINE AND DENTISTRY OF NEW JERSEY) 24.09.1987, The whole the document.	1-9
A	US 7,393,424 B2 (SCHWARTZ ET AL.) 01.07.2008, the whole document.	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"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 documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06/11/2012

Date of mailing of the international search report
(27/11/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
A. Amaro Roldan

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498413

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2012/070585

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP1301219 A	16.04.2003	SE0002676 A SE0002676 L WO0205861 A AU7120901 A SE517168 C JP2004503332 A US2004048947 A US7417077 B AU2001271209 B AT313344 T ES2252254 T DE60116098 T US2008286331 A US2009018667 A US2009192629 A	18.01.2002 18.01.2002 24.01.2002 30.01.2002 23.04.2002 05.02.2004 11.03.2004 26.08.2008 15.12.2005 15.01.2006 16.05.2006 17.08.2006 20.11.2008 15.01.2009 30.07.2009
----- WO8705521 A	----- 24.09.1987	----- EP0259484 A	----- 16.03.1988
----- US7393424 B	----- 01.07.2008	----- US7261772 B US2008087198 A WO2009035433 A	----- 28.08.2007 17.04.2008 19.03.2009
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070585

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
A61L27/02 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
A61L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ES ES225224 T3 (BONE SUPPORT AB) 16.04.2003, Todo el documento.	1-9
A	WO 87/05521 A1 (UNIVERSITY OF MEDICINE AND DENTISTRY OF NEW JERSEY) 24.09.1987, Todo el documento.	1-9
A	US 7,393,424 B2 (SCHWARTZ ET AL.) 01.07.2008, Todo el documento.	1

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
06/11/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27 de noviembre de 2012 (27/11/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
A. Amaro Roldan
Nº de teléfono 91 3498413

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/070585

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP1301219 A	16.04.2003	SE0002676 A	18.01.2002
		SE0002676 L	18.01.2002
		WO0205861 A	24.01.2002
		AU7120901 A	30.01.2002
		SE517168 C	23.04.2002
		JP2004503332 A	05.02.2004
		US2004048947 A	11.03.2004
		US7417077 B	26.08.2008
		AU2001271209 B	15.12.2005
		AT313344 T	15.01.2006
		ES2252254 T	16.05.2006
		DE60116098 T	17.08.2006
		US2008286331 A	20.11.2008
		US2009018667 A	15.01.2009
		US2009192629 A	30.07.2009
-----	-----	-----	-----
WO8705521 A	24.09.1987	EP0259484 A	16.03.1988
-----	-----	-----	-----
US7393424 B	01.07.2008	US7261772 B	28.08.2007
		US2008087198 A	17.04.2008
		WO2009035433 A	19.03.2009
-----	-----	-----	-----