



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0821249-0 B1

(22) Data do Depósito: 10/12/2008

(45) Data de Concessão: 14/06/2016



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE ENDURECIMENTO

(51) Int.Cl.: A61K 6/083

(30) Prioridade Unionista: 14/12/2007 EP 07024277.1

(73) Titular(es): DENTSPLY DETREY GMBH

(72) Inventor(es): GORDON BLACKWELL, STEFAN BRUGGER, DENISE ACHILLES, JÖRG KEMPTER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"COMPOSIÇÃO DE ENDURECIMENTO".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a uma composição de
5 endurecimento que compreende um vidro particulado e um copolímero ácido
reativo com o vidro particulado sob condições aquosas. Ademais, a presente
invenção também se refere a uma solução polimérica aquosa que
compreende 10 a 65% em peso de um copolímero ácido específico. Um
10 ionômero de vidro endurecido obtido com base em uma composição de
endurecimento de ionômero de vidro da presente invenção, em particular,
usando a solução polimérica aquosa de acordo com a invenção, otimizou as
propriedades mecânicas tal como resistência flexural biaxial, resistência à
fratura e resistência à compressão.

Antecedentes da Invenção

15 Os ionômeros de vidro usados como restauradores dentais têm
vantagens sobre os compósitos convencionais que contêm resina e os
restauradores de ionômero de vidro reforçados com resina convencionais
por várias razões. Por exemplo, os ionômeros de vidro são tolerantes à
aplicação em superfícies úmidas, têm baixa deformação e são autoadesivos.
20 Por essas razões, eles são ditos fáceis de usar e tolerantes. Também, como
os ionômeros de vidro contêm polímeros ao invés de monômeros, não há
risco de monômeros acrílicos lixiviarem, o que pode levar à sensibilização e
reações alérgicas. Ademais, os ionômeros de vidro se ligam quimicamente a
tecidos duros dentais. E podem também fornecer um nível benéfico de
25 liberação de fluoreto, o que ajuda a impedir cáries recorrentes.

Uma fraqueza chave dos ionômeros de vidro comerciais,
entretanto, é sua resistência flexural biaxial relativamente baixa de somente
até aproximadamente 45 MPa, e baixa resistência à fratura de somente
aproximadamente 0,5 MPa.m^{1/2}, o que leva à fratura nas bordas de uma
30 restauração e, no pior caso, à fratura no interior de uma restauração.

As propriedades mecânicas inferiores dos ionômeros de vidro
convencionais limitam a faixa de aplicação. Além disso, as propriedades me-

cônicas inferiores dos ionômeros de vidro convencionais podem levar à falha catastrófica quando usados como uma restauração dental, tal que a vida útil desta possa ser significativamente reduzida.

Um segundo problema com as composições de endurecimento de ionômeros de vidro é a estabilidade da solução polimérica usada. Nas 5 altas concentrações necessárias para obter suficiente resistência, as soluções de polímeros tendem a gelificar em armazenamento e não podem ser misturadas com um pó de vidro particulado.

Um terceiro problema é que a viscosidade das soluções poliméricas usadas em composições de endurecimento de ionômero de vidro au- 10 menta com o aumento no peso molecular, tal que com os polímeros de alto peso molecular, a solução polimérica e o pó de vidro particulado se tornam duros para misturar.

Ainda mais um problema é que muitos vidros presentemente 15 disponíveis para uso em formulações de ionômero de vidro são muito reativos com ácido e não fornecem um tempo de trabalho longo o bastante quando moídos até o tamanho de partícula fina exigido.

US 4.758.612 descreve um cimento dental que contém um vidro de aluminossilicato particulado e um polímero solúvel em água com um peso 20 molecular médio de 1000 a 1.000.000, preferencialmente de 10.000 a 25.000. Os copolímeros de ácidos, tal como ácido acrílico, ácido aconítico, ácido itacônico, ou ácido citracônico, são sugeridos para uso na invenção.

O problema da presente invenção é fornecer uma composição de endurecimento que compreenda um vidro particulado e um copolímero 25 ácido reativo com o vidro particulado sob condições aquosas, onde o copolímero ácido pode ser ou:

(i) dissolvido em água para formar uma solução aquosa do copolímero ácido em alta concentração que tem alta estabilidade durante o arma- 30 zamento e pode ser facilmente misturada com um pó de vidro particulado ou com uma mistura de vidro particulado e copolímero seco (um pó de ionômero de vidro), ou

(ii) seco e misturado com um vidro particulado para fornecer um

pó de ionômero de vidro e onde a composição de endurecimento de ionômero de vidro presa ou endurece para formar um ionômero de vidro endurecido que fornece propriedades mecânicas otimizadas sobre os ionômeros de vidro convencionais, em particular, resistência flexural biaxial e resistência à fratura, K_{Ic} , aumentadas.

É ainda um problema da presente invenção fornecer uma solução de copolímero ácido de alto peso molecular e concentração exigidos que seja estável ao longo do tempo com relação à gelificação.

É ainda um problema da presente invenção fornecer o uso de um vidro que tenha uma velocidade reacional apropriada quando misturado com uma solução polimérica ácida, tal como para permitir tempos de presa e de trabalho adequados quando o vidro é moído até um tamanho de partícula fina.

Como uma característica desejável adicional, as composições de endurecimento que, quando endurecidas, formam um ionômero de vidro adequado para uso dental, deveriam ser opacas a raios X.

Sumário da Invenção

A presente invenção fornece uma composição de endurecimento que compreende:

- (i) um vidro particulado, e
- (ii) um copolímero ácido reativo com o vidro particulado sob condições aquosas, caracterizado pelo fato de que

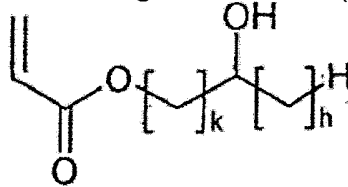
O dito vidro particulado compreende:

- a. 10 a 35% em peso de sílica
- b. 10 a 35% em peso de alumina
- c. 3 a 30% em peso de óxido de zinco
- d. 4 a 30% em peso de P_2O_5
- e. 3 a 25% em peso de fluoreto, e

o dito copolímero ácido tem um peso molecular médio, M_w , de 50.000 a 200.000 e é obtido por um processo compreendendo a copolimerização de uma mistura contendo os seguintes ácidos, ou derivados hidrolisáveis desses:

(1) ácido acrílico, e

(2) um éster de ácido acrílico da seguinte fórmula (I):

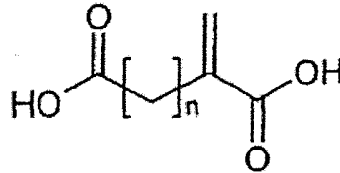


onde

k é um número inteiro de 1 a 5 e h é um número inteiro de 0 a (5

5 - k), e/ou

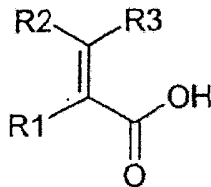
um composto da seguinte fórmula (II):



onde

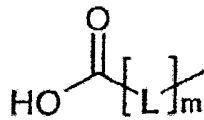
n é um número inteiro de 1 a 3, e opcionalmente

(3) um composto da seguinte fórmula (III):



10 onde

R1 é hidrogênio ou um grupo C₁₋₆ alquila, e R2 e R3 representam independentemente hidrogênio, um grupo C₁₋₆ alquila ou uma porção da seguinte fórmula (IV):



onde

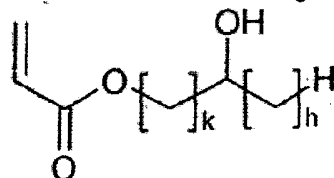
15 m é independentemente um número inteiro de 0 a 3, e L é -CH₂- ou -CH=CH-; já que ao menos um dentre R1, R2 ou R3 não é hidrogênio.

Ademais, a presente invenção fornecer uma solução polimérica aquosa que compreende 10 a 65% em peso de um copolímero ácido tendo um peso molecular médio, M_w, de 50.000 a 200.000 e que é obtido pela co-

polimerização de uma mistura contendo os seguintes ácidos ou derivados hidrolisáveis desses:

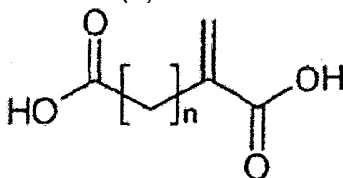
(1) ácido acrílico, e

(2) um éster de ácido acrílico da seguinte fórmula (I):



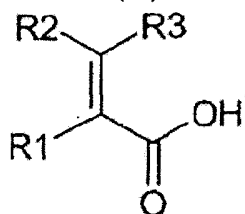
5 onde k é um número inteiro de 1 a 5 e h é um número inteiro de 0 a (5 - k), e/ou

um composto da seguinte fórmula (II):

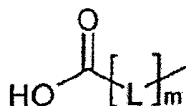


onde n é um número inteiro de 1 a 3, e opcionalmente

(3) um composto da seguinte fórmula (III):



10 onde R1 é hidrogênio ou um grupo C₁₋₆ alquila, e R2 e R3 representam independentemente hidrogênio, um grupo C₁₋₆ alquila ou uma porção da seguinte fórmula (IV):



onde

m é independentemente um número inteiro de 0 a 3, e L é -CH₂-

15 ou -CH=CH-;

já que ao menos um dentre R1, R2 ou R3 não é hidrogênio.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção refere-se a uma composição de endurecimento. A composição de endurecimento compreende um vidro particulado e

um copolímero ácido reativo com o vidro particulado sob condições aquosas.

O vidro particulado da presente invenção é uma composição de vidro de aluminossilicato reativo particulado. A composição contém silício, alumínio, zinco, fósforo e flúor, como elementos essenciais. O silício, alumínio, zinco e fósforo estão contidos na composição predominantemente como óxidos.

O vidro particulado compreende:

- a. 10 a 35% em peso de sílica
- b. 10 a 35% em peso de alumina
- 10 c. 3 a 30% em peso de óxido de zinco
- d. 4 a 30% em peso de P_2O_5
- e. 3 a 25% em peso de fluoreto.

As propriedades de um ionômero de vidro dependem de muitos fatores, mas as tendências gerais podem ser vistas entre a composição do vidro e as propriedades do ionômero de vidro. Como as tendências não são necessariamente lineares e há muitas interações, as tendências não deveriam ser muito extrapoladas dos pontos conhecidos. Uma mudança da maioria dos componentes em um vidro afeta o grau de reticulação no vidro, e então a maioria das mudanças composicionais afeta a reatividade da mesma forma. As seguintes tendências são vistas em múltiplas análises de regressão do vidro e propriedades dos ionômeros de vidro resultantes.

A sílica (calculada como SiO_2) está contida na composição de vidro usada de acordo com a invenção em uma quantidade de 10 a 35% em peso. Em uma modalidade preferencial, a sílica está contida em uma quantidade de 20 a 25% em peso. Se a quantidade na composição está abaixo da faixa, a solubilidade e a reatividade do vidro podem ser muito altas, e o ionômero de vidro resultante pode ter baixa resistência. Se a quantidade na composição está acima da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o ionômero de vidro resultante novamente pode tender a se tornar de presa muito rápida.

A alumina (calculada como Al_2O_3) está contida na composição de vidro usada de acordo com a invenção em uma quantidade de 10 a 35%

em peso. Em uma modalidade preferencial, a alumina está contida em uma quantidade de 20 a 25% em peso. Se a quantidade na composição está abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o vidro pode se tornar muito reativo. Se a quantidade na composição está acima da
5 faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o ionômero de vidro pode ter baixa resistência.

A razão de peso entre a sílica e a alumina está preferencialmente em uma faixa de 1,2 a 0,8, mais preferencialmente em uma faixa de 1,15 a 1,0. Se a razão na composição está abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o vidro pode se tornar muito reativo. Se a
10 razão na composição está acima da faixa, as propriedades podem ser deterioradas, e a reatividade do vidro pode se tornar muito alta e difícil de regular.

O óxido de zinco (calculado como ZnO) está contido na composição de vidro usada de acordo com a invenção em uma quantidade de 3 a
15 30% em peso. Em uma modalidade preferencial, o óxido de zinco está contido em uma quantidade de 13 a 18% em peso. Se a quantidade na composição está abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e a taxa de liberação dos íons de zinco a partir do ionômero de vidro diminuirá. Se a quantidade na composição está acima da faixa, as propriedades do
20 vidro podem ser deterioradas, e o vidro pode tender a se tornar muito reativo.

O pentóxido de fósforo (calculado como P₂O₅) está contido na composição de vidro usada de acordo com a invenção em uma quantidade de 4 a 30% em peso. Em uma modalidade preferencial, o pentóxido de fósforo está contido em uma quantidade de 14 a 18% em peso. Os átomos de
25 fósforo podem também estar contidos na composição na forma de um fosfato. Se a quantidade de pentóxido de fósforo na composição está fora dessa faixa, então o tempo de trabalho e o tempo de presa podem ser deteriorados.

30 O fluoreto está contido na composição de vidro de acordo com a invenção em uma quantidade de 3 a 25% em peso. Em uma modalidade preferencial, o fluoreto está contido em uma quantidade de 4 a 7% em peso.

Se a quantidade na composição está abaixo dessa faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas. O vidro pode se tornar menos reativo e a resistência de um ionômero de vidro feito a partir dele pode ser reduzida. Se a quantidade na composição está acima da faixa, as propriedades do vidro são deterioradas. O vidro pode se tornar altamente reativo e mais difícil de usar em uma formulação de ionômero de vidro.

Além dos elementos essenciais, a composição de vidro particulado da presente invenção pode ainda conter de 18 a 21% em peso de óxido de cálcio mais óxido de estrôncio.

A composição de vidro particulado preferencialmente essencialmente não contém qualquer óxido de metal alcalino. Em particular, a composição de vidro contém no máximo 2% em peso, preferencialmente no máximo 1,5% em peso, de óxidos de metal alcalino, M_2O , onde M é Li, Na ou K. Em uma modalidade preferencial, o teor de Na_2O no vidro particulado é menor do que 1% em peso. Se os metais alcalinos estão presentes na composição em quantidades acima dessas faixas, o vidro pode se tornar mais solúvel e o tempo de trabalho e o tempo de presa de uma composição de endurecimento correspondente podem ser deteriorados.

A composição de vidro preferencialmente essencialmente não contém qualquer átomo de boro. Em particular, a composição contém no máximo 2% em peso, preferencialmente no máximo 1,5% em peso de B_2O_3 . Se o teor de B_2O_3 na composição está acima dessa faixa, a estabilidade hidrolítica de uma composição de endurecimento correspondente pode ser deteriorada.

Em uma modalidade preferencial, a composição de vidro é caracterizada por uma razão de peso de óxido de zinco para P_2O_5 de 2,0 a 0,2. Se a razão de peso está fora dessa faixa, o tempo de trabalho e o tempo de presa de uma composição de endurecimento correspondente e/ou as propriedades mecânicas de um ionômero de vidro correspondente podem ser deterioradas.

Em uma modalidade ainda preferencial, a composição de vidro é caracterizada por uma razão de peso da soma de óxido de zinco e óxido de

estrôncio para sílica de 1,0 a 1,95, mais preferencialmente de 1,25 a 1,6. Se a razão de peso está fora dessa faixa, o tempo de trabalho e o tempo de presa de uma composição de endurecimento correspondente e/ou as propriedades mecânicas de um ionômero de vidro correspondente podem ser deterioradas.

Em uma modalidade ainda preferencial, a composição de vidro é caracterizada por uma razão de peso da soma de óxido de zinco e fluoreto para P_2O_5 de 0,8 a 3,0. Se a razão de peso está fora dessa faixa, o tempo de trabalho e o tempo de presa de uma composição de endurecimento correspondente e/ou as propriedades mecânicas de um ionômero de vidro correspondente podem ser deterioradas.

A composição de vidro de aluminossilicato da invenção pode ser preparada de acordo com qualquer método para preparar um vidro dental. Em particular, é possível preparar uma mistura de materiais de partida adequados. Conseqüentemente, a mistura pode tipicamente conter sílica, óxido de alumínio, pentóxido de fósforo, e uma fonte de fluoreto adequada tal como trifluoreto de alumínio ou Na_3AlF_6 . Opcionalmente, a mistura pode conter carbonato de cálcio ou estrôncio ou os fluoretos correspondentes (CaF_2 ou SrF_2). Vantajosamente, a mistura é subsequente agitada até a completa mistura dos componentes. Subseqüentemente, a mistura aquecida em uma taxa adequada de 50 a 300°C/min até uma primeira temperatura elevada de aproximadamente 600 a 800°C para permitir a desgaseificação e perda de umidade. Após uma quantidade adequada de tempo na temperatura elevada, a mistura é aquecida em uma taxa adequada de 50 a 300°C/min até uma segunda temperatura elevada de aproximadamente 1300 a 1500°C e mantida nessa temperatura por aproximadamente 60 a 180 minutos, então a temperatura é aumentada em uma taxa adequada de 50 a 300°C/min até uma terceira temperatura de 1400 a 1600°C e mantida nessa temperatura por aproximadamente 10 a 60 minutos. Após retirar o vaso do forno, o vidro fundido é derramado diretamente em água fria para obter fragmentos de vidro quebrado.

Os fragmentos de vidro podem então ser moídos, por exemplo,

em um moinho de bolas a seco, para fornecer um pó com um tamanho médio de partícula menor do que 100 μm , preferencialmente menor do que 10 μm . Esse pó pode então ainda moído, por exemplo, em pasta fluida aquosa, para fornecer pó de vidro com um tamanho médio de partícula ainda menor, tipicamente na faixa de 0,1 a 8 μm . Preferencialmente, a carga de vidro particulado tem um tamanho médio de partícula na faixa de 0,1 a 100 μm , mais preferencialmente na faixa de 0,5 a 25 μm , mais preferencialmente na faixa de 1,0 a 3,5 μm . Como a reatividade das partículas de vidro depende de seu tamanho e área de superfície, é importante que o tamanho médio da partícula seja cuidadosamente controlado.

As medições do tamanho de partícula podem ser realizadas por qualquer método convencional tal como incorporadas por um Malvern Particle Master Sizer modelo S.

A composição de vidro usada de acordo com a invenção pode ser usada para a preparação de uma composição restauradora dental.

A carga de vidro particulado é incorporada em uma composição de endurecimento de acordo com a presente invenção que ainda compreende um copolímero ácido reativo com o vidro particulado sob condições aquosas.

O copolímero ácido usado na composição de endurecimento da invenção tem um peso molecular médio, M_w , de 50.000 a 200.000, preferencialmente entre 75.000 e 150.000, mais preferencialmente entre 100.000 e 130.000. Alternativamente, o copolímero ácido usado na composição de endurecimento da invenção tem um peso molecular médio, M_n , de 5.000 a 40.000, preferencialmente entre 10.000 a 30.000, mais preferencialmente entre 15.000 e 25.000. Se os pesos moleculares médios, M_n e M_w , são muito baixos, o copolímero ácido não fornece as propriedades mecânicas exigidas ao ionômero de vidro final. Se os pesos moleculares médios, M_n e M_w , são muito altos, a solução polimérica e o pó de ionômero de vidro se tornam duros para misturar desde que a viscosidade das soluções poliméricas aumenta com o aumento no peso molecular.

Os pesos moleculares médios M_n e M_w , e as distribuições de

peso molecular dos copolímeros ácidos descritos aqui foram determinados usando o método de análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) descrito abaixo e em mais detalhes na parte Experimental 4. O método de análise GPC descrito aqui usa uma solução aquosa (11,88 g/L Na₂HPO₄ em

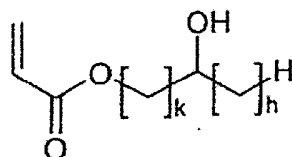
 5 água deionizada) como o eluente (agente de eluição). A combinação de colunas contendo o suporte sólido (gel de permeação) que foi usado para análise GPC compreendeu uma pré-coluna (PSS Suprema, 10 μm, 30 Å, ID 8 mm x 50 mm) e duas colunas adicionais (PSS Suprema, 10 μm, 30 Å e 1000 Å, ID 8 mm x 300 mm). A injeção de 50 μl de uma dada amostra de copolí-

 10 mero ácido em uma concentração de 3,0 g/l foi executada antes da eluição em 23°C usando uma taxa de fluxo de 1,0 ml/min. Os copolímeros ácidos eluídos foram detectados usando luz ultravioleta (UV) a 230 nm ou usando um refratômetro diferencial, tal como para produzir resultados de perfil de eluição por análise GPC para cada amostra. Os padrões de poliacrilato de

 15 sódio foram analisados usando a mesma metodologia de modo a gerar uma curva de calibração para a combinação de colunas. O peso molecular médio, M_n e M_w, e a distribuição de peso molecular das amostras de copolímeros ácidos foram calculadas por integração em computador de seus resultados de perfil de eluição, com base na curva de calibração de poliacrilato de só-

 20 dio.

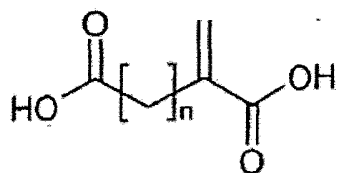
O copolímero ácido é obtido por um processo compreendendo a copolimerização de uma mistura contendo ácido acrílico, e um éster ácido acrílico de (I)



onde

25 k é um número inteiro de 1 a 5 e h é um número inteiro de 0 a (5 - k).

O copolímero ácido é alternativamente obtido por um processo que compreende a copolimerização de uma mistura contendo ácido acrílico, um composto de (II)

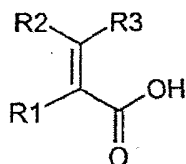


onde

n é um número inteiro de 1 a 3.

O copolímero ácido é alternativamente obtido por um processo que compreende a copolimerização de uma mistura contendo ácido acrílico, um éster de ácido acrílico de (I) e um composto de (II).

As misturas podem opcionalmente ainda conter um composto da seguinte fórmula (III):



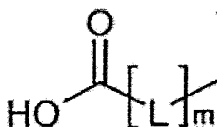
Na fórmula (III), R1 é hidrogênio ou um grupo C_{1-6} alquila linear, ramificado ou cíclico tal como metil-, etil-, propil-, isopropil-, n-butil-, (R)-sec-butil-, (S)-sec-butil-, sec-butil-, isobutil-, terc-butil-, n-pentil-, (R)-2-pentil-, (S)-2-pentil-, 2-pentil-, 3-pentil-, 2-metil-butil-, isopentil-, (R)-3-metil-2-butil-, (S)-3-metil-2-butil-, 3-metil-2-butil-, terc-pentil-, 2,2-dimetil-propil-, n-hexil-, (R)-2-hexil-, (S)-2-hexil-, 2-hexil-, (R)-3-hexil-, (S)-3-hexil-, 3-hexil-, 2-metil-pentil-, 2-metil-2-pentil-, (R)-2-metil-3-pentil-, (S)-2-metil-3-pentil-, 2-metil-3-pentil-, (R)-4-metil-2-pentil-, (S)-4-metil-2-pentil-, 4-metil-2-pentil-, 4-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, (2R,3R)-3-metil-2-pentil-, (2R,3S)-3-metil-2-pentil-, (2S,3R)-3-metil-2-pentil-, (2S,3S)-3-metil-2-pentil-, 3-metil-2-pentil-, 3-metil-3-pentil-, 2-etil-butil-, 2,3-dimetil-butil-, 2,3-dimetil-2-butil-, 2,2-dimetil-butil-, (R)-3,3-dimetil-2-butil-, (S)-3,3-dimetil-2-butil-, 3,3-dimetil-2-butil-, 3,3-dimetil-butil-, ciclopropil-, 1-metil ciclopropil-, (1R,2R)-2-metil ciclopropil-, (1R,2S)-2-metil ciclopropil-, (1S,2R)-2-metil ciclopropil-, (1S,2S)-2-metil ciclopropil-, 2-metil ciclopropil-, 1-etil ciclopropil-, (1R,2R)-2-etil ciclopropil-, (1R,2S)-2-etil ciclopropil-, (1S,2R)-2-etil ciclopropil-, (1S,2S)-2-etil ciclopropil-, 2-etil ciclopropil-, 1-propil ciclopropil-, (1R,2R)-2-propil ciclopropil-, (1R,2S)-2-propil ciclopropil-, (1S,2R)-2-propil ciclopropil-, (1S,2S)-2-propil ciclopropil-, 2-propil ciclopropil-, (1R,2R)-1,2-dimetil ciclopropil-, (1R,2S)-1,2-dimetil ciclopropil-, (1S,2R)-1,2-

dimetil ciclopropil-, (1S,2S)-1,2-dimetil ciclopropil-, 1,2-dimetil ciclopropil-,
 (R)-2,2-dimetil ciclopropil-, (S)-2,2- dimetil ciclopropil-, 2,2-dimetil ciclopropil-,
 (2R,3R)-2,3-dimetil ciclopropil-, (2R,3S)- 2,3-dimetil ciclopropil-, (2S,3R)-2,3-
 dimetil ciclopropil-, (2S,3S)-2,3-dimetil ciclopropil-, 2,3-dimetil ciclopropil-,
 5 (2R,3R)-1,2,3-trimetil ciclopropil-, (2R,3S)-1,2,3- trimetil ciclopropil-, (2S,3R)-
 1,2,3-trimetil ciclopropil-, (2S,3S)-1,2,3-trimetil ciclopropil-, 1,2,3-trimetil ci-
 clopropil-, (R)-1,2,2-trimetil ciclopropil-, (S)-1,2,2-trimetil ciclopropil-, 1,2,2-
 trimetil ciclopropil-, (1R,3R)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1R,3S)-2,2,3-trimetil
 ciclopropil-, (1S,3R)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1S,3S)-2,2,3-trimetil ciclopro-
 10 pil-, 2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1R,2R)-1-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2S)-1-etil-
 2-metil ciclopropil-, (1S,2R)-1-etil-2-metil ciclopropil-, (1S,2S)-1-etil-2-metil
 ciclopropil-, 1-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2R)-2-etil-1 -metil ciclopropil-,
 (1R,2S)-2-etil-1 -metil ciclopropil-, (1S,2R)-2-etil-1-metil ciclopropil-, (1S,2S)-
 2-etil-1- metil ciclopropil-, 2-etil-1-metil ciclopropil-, (1R,2R)-2-etil-2-metil ci-
 15 clopropil-, (1R,2S)-2-etil-2-metil ciclopropil-, (1S,2R)-2-etil-2-metil ciclopropil-,
 (1S,2S)-2-etil-2-metil ciclopropil-, 2-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2R,3R)-2-etil-
 3-metil ciclopropil-, (1R,2R,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1R,2S,3R)-2-etil-3-
 metil ciclopropil-, (1S,2R,3R)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1R,2S,3S)-2-etil-3-
 metil ciclopropil-, (1S,2R,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1S,2S,3R)-2-etil-3-
 20 metil ciclopropil-, (1S,2S,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, 2-etil-3-metil ciclopro-
 pil-, ciclobutil-, 1-metil ciclobutil, (1R,2R)-2-metil ciclobutil-, (1R,2S)-2-metil
 ciclobutil-, (1S,2R)-2-metil ciclobutil-, (1S,2S)-2-metil ciclobutil-, 2-metil ciclo-
 butil-, 3-metil ciclobutil-, 1-etil ciclobutil-, (1R,2R)-2-etil ciclobutil-, (1R,2S)-2-
 etil ciclobutil-, (1S,2R)-2-etil ciclobutil-, (1S,2S)-2-etil ciclobutil-, 2-etil ciclobu-
 25 til-, 3-etil ciclobutil-, (1R,2R)-1,2-dimetil ciclobutil-, (1R,2S)-1,2-dimetil ciclo-
 butil-, (1S,2R)-1,2- dimetil ciclobutil-, (1S,2S)-1,2-dimetil ciclobutil-, 1 ,2-
 dimetil ciclobutil-, 1,3-dimetil ciclobutil-, (R)-2,2-dimetil ciclobutil-, (S)-2,2-
 dimetil ciclobutil-, 2,2-dimetil ciclobutil-, (1R,2R,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-,
 (1R,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1R,2S,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-,
 30 (1S,2R,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1R,2S,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-,
 (1S,2S,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1S,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-,
 (1S,2S,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, 2,3-dimetil ciclobutil-, (1R,2R)-2,4- dimetil

ciclobutil-, (1R,2S)-2,4-dimetil ciclobutil-, (1S,2R)-2,4-dimetil ciclobutil-, (1S,2S)-2,4-dimetil ciclobutil-, 2,4-dimetil ciclobutil-, 3,3-dimetil ciclobutil-, ciclopentil-, 1-metil ciclopentil-, (1R,2R)-2-metil ciclopentil-, (1R,2S)-2-metil ciclopentil-, (1S,2R)-2-metil ciclopentil-, (1S,2S)-2-metil ciclopentil-, 2-metil
 5 ciclopentil-, (1R,2R)-3-metil ciclopentil-, (1R,2S)-3-metil ciclopentil-, (1S,2R)-3- metil ciclopentil-, (1S,2S)-3-metil ciclopentil-, 3-metil ciclopentil- ou ciclohexil-.

Na fórmula (III), R2 e R3 independentemente representam hidrogênio, um grupo C₁₋₆ alquila linear, ramificado ou cíclico tal como metil-, etil-,
 10 propil-, isopropil-, n-butil-, (R)-sec-butil-, (S)-sec-butil-, sec-butil-, isobutil-, terc-butil-, n-pentil-, (R)-2-pentil-, (S)-2-pentil-, 2-pentil-, 3- pentil-, 2-metilbutil-, isopentil-, (R)-3-metil-2-butil-, (S)-3-metil-2-butil-, 3-metil-2- butil-, terc-pentil-, 2,2-dimetil-propil-, n-hexil-, (R)-2-hexil-, (S)-2-hexil-, 2-hexil-, (R)-3-hexil-, (S)-3-hexil-, 3-hexil-, 2-metil-pentil-, 2-metil-2-pentil-, (R)-2-metil-3-pentil-, (S)-2-metil-3-pentil-, 2-metil-3-pentil-, (R)-4-metil-2-pentil-, (S)-4-metil-2-pentil-, 4- metil-2-pentil-, 4-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, (R)-3-metil-2-pentil-, (S)-3-metil-2-pentil-, 3-metil-2-pentil-, 3-metil-3-pentil-, 2-etil-butil-, 2,3-dimetilbutil-, 2,3-dimetil-2-butil-, 2,2-dimetil-butil-, (R)-3,3-dimetil-2-butil-, (S)-3,3-dimetil-2-butil-, 3,3-dimetil-2-butil-, 3,3-dimetil-butil-, ciclopropil-, 1-metil ciclopropil-, (1R,2R)-2-metil ciclopropil-, (1R,2S)-2-metil ciclopropil-, (1S,2R)-2-metil ciclopropil-, (1S,2S)- 2-metil ciclopropil-, 2-metil ciclopropil-, 1-etil ciclopropil-, (1R,2R)-2-etil ciclopropil-, (1R,2S)-2-etil ciclopropil-, (1S,2R)-2-etil ciclopropil-, (1S,2S)-2-etil ciclopropil-, 2-etil ciclopropil-, 1-propil ciclopropil-, (1R,2R)-2-propil ciclopropil-, (1R,2S)-2-propil ciclopropil-, (1S,2R)-2-propil
 20 ciclopropil-, (1S,2S)-2-propil ciclopropil-, 2-propil ciclopropil-, (1R,2R)-1,2-dimetil ciclopropil-, (1R,2S)-1,2-dimetil ciclopropil-, (1S,2R)-1,2-dimetil ciclopropil-, (1S,2S)-1,2-dimetil ciclopropil-, 1,2-dimetil ciclopropil-, (R)-2,2-dimetil ciclopropil-, (S)-2,2-dimetil ciclopropil-, 2,2-dimetil ciclopropil-, (2R,3R)-2,3-dimetil ciclopropil-, (2R,3S)-2,3-dimetil ciclopropil-, (2S,3R)- 2,3-dimetil ciclopropil-, (2S,3S)-2,3-dimetil ciclopropil-, 2,3-dimetil ciclopropil-, (2R,3R)-1,2,3-trimetil ciclopropil-, (2R,3S)-1,2,3-trimetil ciclopropil-, (2S,3R)-1,2,3- trimetil ciclopropil-, (2S,3S)-1,2,3-trimetil ciclopropil-, 1,2,3-trimetil ciclopropil-, (R)-

1,2,2-trimetil ciclopropil-, (S)-1,2,2-trimetil ciclopropil-, 1,2,2-trimetil ciclopropil-, (1R,3R)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1R,3S)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1S,3R)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1S,3S)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, 2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1R,2R)-1-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2S)-1-etil-2-metil
5 ciclopropil-, (1S,2R)-1-etil-2-metil ciclopropil-, (1S,2S)-1-etil-2-metil ciclopropil-, 1-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2R)-2-etil-1-metil ciclopropil-, (1R,2S)-2-etil-1-metil ciclopropil-, (1S,2R)-2-etil-1-metil ciclopropil-, (1S, 2S)-2-etil-1-metil ciclopropil-, 2-etil-1-metil ciclopropil-, (1R,2R)-2-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2S)-2-etil-2-metil ciclopropil-, (1S,2R)-2-etil-2-metil ciclopropil-, (1S,2S)-
10 2-etil-2-metil ciclopropil-, 2-etil-2-metil ciclopropil-, (1R,2R,3R)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1R,2R,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1R,2S,3R)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1S,2R,3R)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1R,2S,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1S,2R,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1S,2S,3R)-2-etil-3-metil ciclopropil-, (1S,2S,3S)-2-etil-3-metil ciclopropil-, 2-etil-3-metil ciclopropil-,
15 ciclobutil-, 1-metil ciclobutil-, (1R,2R)-2-metil ciclobutil-, (1R,2S)-2-metil ciclobutil-, (1S,2R)-2-metil ciclobutil-, (1S,2S)-2-metil ciclobutil-, 2-metil ciclobutil-, 3-metil ciclobutil-, 1-etil ciclobutil-, (1R,2R)-2-etil ciclobutil-, (1R,2S)-2-etil ciclobutil-, (1S,2R)-2-etil ciclobutil-, (1S,2S)-2-etil ciclobutil-, 2-etil ciclobutil-, 3-etil ciclobutil-, (1R,2R)-1,2-dimetil ciclobutil-, (1R,2S)-1,2-dimetil ciclobutil-,
20 (1S,2R)-1,2-dimetil ciclobutil-, (1S,2S)-1,2-dimetil ciclobutil-, 1,2-dimetil ciclobutil-, 1,3-dimetil ciclobutil-, (R)-2,2-dimetil ciclobutil-, (S)-2,2-dimetil ciclobutil-, 2,2-dimetil ciclobutil-, (1R,2R,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1R,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1R,2S,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1S,2R,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1R,2S,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1S,2S,3R)-2,3-dimetil ciclobutil-,
25 (1S,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1S,2S,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, 2,3-dimetil ciclobutil- (1R,2R)-2,4-dimetil ciclobutil-, (1R,2S)-2,4-dimetil ciclobutil-, (1S,2R)-2,4-dimetil ciclobutil-, (1S,2S)-2,4-dimetil ciclobutil-, 2,4-dimetil ciclobutil-, 3,3-dimetil ciclobutil-, ciclopentil-, 1-metil ciclopentil-, (1R,2R)-2-metil ciclopentil-, (1R,2S)-2-metil ciclopentil-, (1S,2R)-2-metil ciclopentil-, (1S,2S)-
30 2-metil ciclopentil-, 2-metil ciclopentil-, (1R,2R)-3-metil ciclopentil-, (1R,2S)-3-metil ciclopentil-, (1S,2R)-3-metil ciclopentil-, (1S,2S)-3-metil ciclopentil-, 3-metil ciclopentil- ou ciclo-hexil-, ou uma porção da seguinte fórmula (IV):



onde

m é independentemente um número inteiro de 0 a 3, e L é -CH₂- ou -CH=CH-. Em um composto de fórmula (III), que ao menos um dentre R1, R2 ou R3 não é hidrogênio.

5 A mistura pode também conter um monômero polimerizável ácido tendo uma porção selecionada a partir de um grupo fosfonato ou um grupo sulfonato.

Exemplos preferenciais dos compostos de fórmula (I) incluem, mas não estão restritos a éster de ácido 2-hidroxietil acrílico (monoacrilato de etileno glicol), éster de ácido (R)-2-hidroxipropil acrílico, éster de ácido (S)-2-hidroxipropil acrílico, éster de ácido 2-hidroxipropil acrílico, éster de ácido 3-hidroxipropil acrílico, éster de ácido (R)-2-hidroxibutil acrílico, éster de ácido (S)-2-hidroxibutil acrílico, éster de ácido 2-hidroxibutil acrílico, éster de ácido (R)-3-hidroxibutil acrílico, éster de ácido (S)-3-hidroxibutil acrílico, éster de ácido 3-hidroxibutil acrílico, éster de ácido 4-hidroxibutil acrílico, éster de ácido (R)-2-hidroxipentil acrílico, éster de ácido (S)-2-hidroxipentil acrílico, éster de ácido 2-hidroxipentil acrílico, éster de ácido (R)-3-hidroxipentil acrílico, éster de ácido (S)-3-hidroxipentil acrílico, éster de ácido 3-hidroxipentil acrílico, éster de ácido (R)-4-hidroxipentil acrílico, éster de ácido (S)-4-hidroxipentil acrílico, éster de ácido 4-hidroxipentil acrílico, éster de ácido 5-hidroxipentil acrílico, éster de ácido (R)-2-hidróxi-hexil acrílico, éster de ácido (S)-2-hidróxi-hexil acrílico, éster de ácido 2-hidróxi-hexil acrílico, éster de ácido (R)-3-hidróxi-hexil acrílico, éster de ácido (S)-3-hidróxi-hexil acrílico, éster de ácido 5-hidróxi-hexil acrílico ou éster de ácido 6-hidróxi-hexil acrílico, ou isoladamente ou em combinação.

Exemplos preferenciais de compostos de fórmula (II) incluem, mas não estão restritos a ácido itacônico (também conhecido como ácido 2-metileno butanodioico), ácido 2-metileno pentanodioico ou ácido 2-metileno hexanodioico, ou isoladamente ou em combinação.

Exemplos preferenciais de um composto de fórmula (III) incluem, mas não estão restritos a ácido cis-acônítico, ácido trans-acônítico, ácido angélico, ácido cis-citracônico, ácido trans-citracônico, ácido cis-crotônico, ácido trans-crotônico, ácido fumárico, ácido cis-glutacônico, ácido trans-glutacônico, ácido maleico, ácido cis-mesacônico, ácido trans-mesacônico, ácido metacrílico, ácido cis,cis-mucônico, ácido cis,trans-mucônico, ácido trans,trans-mucônico, ácido tíglico, ácido vinil fosfônico, fosfonato de vinila (onde o fosfonato pode estar presente como o sal de sódio ou de potássio), ácido vinil sulfônico ou sulfonato de vinila (onde o sulfonato pode estar presente como o sal de sódio ou de potássio), ou isoladamente ou em combinação.

Os copolímeros ácidos são mais preferenciais, obtidos por um processo que compreende a copolimerização de uma mistura contendo ácido acrílico e ácido itacônico como os monômeros.

Em uma modalidade preferencial, os componentes tornando a composição polimerizada no copolímero ácido são caracterizados por uma razão de peso de ácido acrílico/ácido itacônico entre 99/1 e 80/20, mais preferencialmente em uma razão entre 98/2 e 85/15. Se a razão de peso é muito baixa, o copolímero ácido resultante não pode ser formado dentro da faixa de pesos moleculares médios descritos pela invenção, ou a solução poliácida formada dissolvendo-se o copolímero ácido resultante em água não pode ser produzida nas concentrações necessárias para a invenção, como descrito. Se a razão de peso é muito alta (isto é, um polímero de ácido acrílico é usado), a solução formada dissolvendo-se o polímero ácido resultante em água não é fisicamente estável e pode gelificar ao longo do tempo.

Em uma modalidade preferencial, os copolímeros ácidos da invenção podem alternativamente ser formados em um processo de duas etapas, onde os monômeros apropriados são primeiro copolimerizados para formar um precursor de copolímero ácido que é então hidrolisado para formar os copolímeros ácidos da presente invenção.

A título de exemplo, o anidrido de ácido acrílico pode ser usado como um derivado hidrolisável de ácido acrílico e anidrido de ácido itacônico

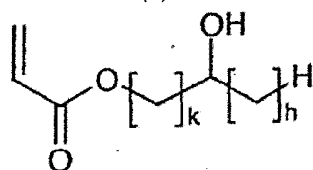
pode ser usado como um derivado hidrolisável de ácido itacônico. Mediante a copolimerização desses monômeros, o copolímero de anidrido correspondente é formado, o qual mediante hidrólise subsequente forma um copolímero de ácido acrílico-ácido itacônico misto, de acordo com a invenção.

5 No exemplo acima, ambos os componentes monoméricos ácidos são "mascarados" como os anidridos, mas os precursores de copolímero ácido que são suscetíveis a hidrólise são também formados quando um mínimo de um dos componentes monoméricos é "mascarado" como o anidrido. Ademais, qualquer monômero que produz ácido acrílico ou um ácido alqui-

10 noico mediante hidrólise pode ser usado nesse processo de duas etapas para formação de um copolímero ácido, já que o precursor copolímero ácido é compreendido de:

(1) ácido acrílico, e

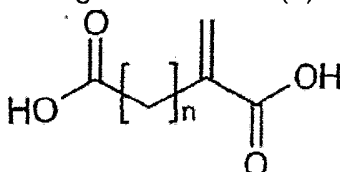
(2) um éster de ácido acrílico da seguinte fórmula (I):



15 onde

k é um número inteiro de 1 a 5 e h é um número inteiro de 0 a (5 - k), e/ou

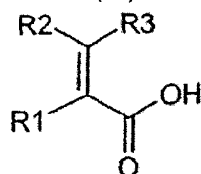
um composto da seguinte fórmula (II):



onde

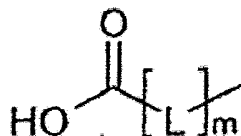
20 n é um número inteiro de 1 a 3, e opcionalmente

(3) um composto da seguinte fórmula (III):



onde

R1 é hidrogênio ou um grupo C₁₋₆ alquila, e R2 e R3 independentemente representam hidrogênio, um grupo C₁₋₆ alquila ou uma porção da seguinte fórmula (IV):



onde

5 m é independentemente um número inteiro de 0 a 3, e L é CH₂- ou -CH=CH-;

já que ao menos um de R1, R2 ou R3 não é hidrogênio, (como definido acima), onde ao menos um dentre (i) ácido acrílico, ou (ii) um composto da fórmula (I) ou um composto da fórmula (II), ou (iii) um composto da
10 fórmula (III) é substituído por um ou mais derivados hidrolisáveis.

Os derivados hidrolisáveis de ácido acrílico podem ser selecionados a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a acrilonitrila, acrilamida, anidrido de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico (tal como os compostos da fórmula (I)) e anidridos de ácido carboxílico - ácido acrílico
15 mistos (tal como anidrido de ácido acético - ácido acrílico), ou isoladamente ou em combinação.

Os derivados hidrolisáveis de um composto da fórmula (I) do precursor de copolímero ácido podem ser selecionados a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a derivados protegidos por hidroxila. Os exemplos selecionados desses incluem, mas não estão restritos ao diéster ácido acrílico - ácido tríflico de etileno glicol e trialkilsilil éteres de éster de ácido 2-hidróxi-etil acrílico, que pode ser usado ou isoladamente ou em
20 combinação. Os precursores de copolímero ácido formados unicamente a partir de derivados hidrolisáveis de um composto de fórmula (I) e ácido acrílico (ou derivados hidrolisáveis desses), somente fornecerão os copolímeros ácidos da presente invenção se as porções de éster de ácido hidroxialquil acrílico permanecem intactas mediante hidrólise. Essa condição não precisa
25 ser alcançada para aqueles precursores de copolímero que são formados a partir de misturas compreendidas de compostos (II) ou (III) em adição aos

dois componentes acima.

Os derivados hidrolisáveis de um composto da fórmula (II) do precursor de copolímero ácido podem ser selecionados a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a anidrido, anidrido misto, derivados de amida e nitrila. Os derivados são de ácido itacônico, ácido 2-metileno pentanodioico ou ácido 2-metileno hexanodioico, e podem ser usados ou isoladamente ou em combinação. Os exemplos selecionados desses incluem, mas não estão restritos a anidrido de ácido itacônico, amida itacônica e anidrido de ácido acético - ácido itacônico, que podem ser usados ou isoladamente ou em combinação.

Os derivados hidrolisáveis do componente (III) opcional do precursor de copolímero ácido podem ser selecionados a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a anidrido, anidrido misto, derivados de amida e nitrila. Os derivados são de cis-aconítico, ácido trans-aconítico, ácido angélico, ácido cis-citracônico, ácido trans-citracônico, ácido cis-crotônico, ácido trans-crotônico, ácido fumárico, ácido cis-glutacônico, ácido trans-glutacônico, ácido maleico, ácido cis-mesacônico, ácido trans-mesacônico, ácido metacrílico, ácido cis,cis-mucônico, ácido cis,trans-mucônico, ácido trans,trans-mucônico, ácido tíglico, ou isoladamente ou em combinação.

São mais preferenciais os precursores de copolímero ácido que são formados por polimerização de (i) anidrido de ácido acrílico e anidrido de ácido itacônico, ou (ii) acrilonitrila e anidrido de ácido itacônico, ou (iii) anidrido de ácido acrílico e ácido itacônico. Esses precursores de copolímero ácido formam os copolímeros ácidos da presente invenção mediante hidrólise.

Em uma modalidade preferencial, os componentes tornando a composição polimerizada no precursor de copolímero ácido são caracterizados por uma razão de peso de derivado hidrolisável de ácido acrílico/derivado hidrolisável de ácido itacônico entre 99/1 e 80/20, mais preferencialmente em uma razão entre 98/2 e 85/15. Se a razão de peso é muito baixa, o copolímero ácido gerado mediante hidrólise não pode ser formado dentro da faixa de pesos moleculares médios descrita pela invenção, ou não pode formar soluções nas concentrações necessárias para a invenção, co-

mo descrito. Se a razão de peso é muito alta (isto é, um polímero de um derivado hidrolisável de ácido acrílico é usado), a solução formada dissolvendo-se o polímero ácido gerado mediante hidrólise em água não é fisicamente estável e pode gelificar ao longo do tempo.

5 O processo pelo qual os copolímeros ácidos e/ou os precursores de copolímero ácido podem ser obtidos envolve a copolimerização de uma mistura, preferencialmente por polimerização de radicais livres em carga, em solução, em uma emulsão ou interfacialmente. A polimerização pode ser executada como polimerização por crescimento em etapas ou por crescimento em cadeia em processos em lotes ou semilotes (alimentação de emulsão contínua ou de monômero). A polimerização é geralmente executada em temperaturas entre 0 e 110°C sob uma atmosfera de gás inerte tal como nitrogênio ou argônio, tal como para excluir oxigênio do sistema. A polimerização pode opcionalmente ser executada na presença de aditivos que podem incluir, mas não estão restritos a um emulsificante, um iniciador, um catalisador, um modificador ou luz, ou uma combinação desses.

15 Os solventes usados durante a polimerização podem ser selecionados a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a água, acetona, metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, benzeno, tolueno, xileno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, tetra-hidrofurano, dimetilformamida, dietil éter, hexano, ciclohexano, acetato de etila, acetato de butila, metil etil cetona ou metil isobutil cetona, ou isoladamente ou em combinação.

20 O emulsificante, quando usado, pode ser selecionado a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a (i) emulsificantes aniônicos tal como sais de sódio, potássio ou amônio de ácidos graxos e ácidos sulfônicos, (ii) emulsificantes não iônicos tal como alcoóis graxos etoxilados e alquil fenóis, e (iii) emulsificantes catiônicos, ou isoladamente ou em combinação.

25 O iniciador pode ser selecionado a partir de uma lista que inclui, mas não está restrito a (i) compostos de peroxo solúveis tal como peróxido de hidrogênio, peróxido de benzoíla, metil etil cetona, metil hidroperóxido, di-terc-butil peróxido, ácido peracético, persulfato de potássio, persulfato de

amônio e alquil persulfatos, (ii) compostos de azo solúveis tal como 2,2'-azobis(isobutironitrila), e (iii) sulfato de ferro(I), bissulfito de sódio, tiosulfato de sódio e formaldeído sulfoxilato de sódio, ou isoladamente ou em combinação. A polimerização pode também ser iniciada com luz em comprimentos de onda menores de 360 nm ou com radiação gama.

O catalisador pode ser selecionado a partir de uma lista de sais de ferro(II) que inclui, mas não está restrita a cloreto de ferro(II), brometo de ferro(II), sulfato de ferro(II) e acetato de ferro(II), ou isoladamente ou em combinação.

O modificador pode ser selecionado a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a (i) compostos contendo halogênio tal como tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono, bromofórmio, clorofórmio, brometo de benzila e bromotriclorometano, (ii) tióis tal como butil tiol e dodecil tiol, e (iii) alcoóis ramificados tal como 2-propanol, (R)-2-butanol, (S)-2-butanol, isobutanol, t-butanol, (R)-2-pentanol, (S)-2-pentanol, 3-pentanol, isopentanol, (R)-3-metil-2-butanol, (S)-3-metil-2-butanol, 2-metil-butanol, 2-metil-2-butanol, 2,2-dimetil-propanol, (R)-2-hexanol, (S)-2-hexanol, (R)-3-hexanol, (S)-3-hexanol, 2-metil-pentanol, 2-metil-2-pentanol, (R)-2-metil-3-pentanol-, (S)-2-metil-3-pentanol-, (R)-4-metil-2-pentanol, (S)-4-metil-2-pentanol, 4-metil-pentanol, 3-metil-pentanol, (R)-3-metil-2-pentanol, (S)-3-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 2-etil-butanol, 2,3-dimetil-butanol, 2,3-dimetil-2-butanol, 2,2-dimetil-butanol, (R)-3,3-dimetil-2-butanol, (S)-3,3-dimetil-2-butanol e 3,3-dimetil-butanol, ou isoladamente ou em combinação.

O processo pelo qual os copolímeros ácidos são obtidos pode opcionalmente incluir a remoção de calor para controlar a cinética de polimerização e/ou eliminação de monômeros residuais do copolímero após a polimerização estar completa. A eliminação de monômeros pode incluir, mas não está restrita aos métodos de (i) remoção sob calor, se necessário com a aplicação de pressão reduzida e/ou a adição de agentes antiespumante, ou (ii) remoção contínua pela aplicação de vácuo à dispersão de polímero e sopro de vapor nesta.

No caso de copolímeros ácidos que são formados em um pro-

cesso de duas etapas via um precursor de copolímero ácido, uma etapa de hidrólise adicional é exigida. A hidrólise do precursor de copolímero ácido pode ser efetuada em água ou em sistemas de solvente mistos incluindo, mas não limitados à água e tetra-hidrofurano, água e metanol, água e etanol, 5 água e isopropanol, e água e butanol. As soluções aquosas podem conter um sal inorgânico, incluindo, mas não restrito a hidróxido de sódio, hidróxido de lítio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio e hidróxido de amônio.

Os copolímeros ácidos obtidos de acordo com a presente invenção podem ser empregados como materiais de revestimento, adesivos, a-
10 gentes de tratamento de fibras e impregnantes para fornecer produtos que têm propriedades físicas e químicas desejáveis. Em particular, os copolímeros ácidos são usados na formação de composições de endurecimento de acordo com a presente invenção.

O método para produzir uma composição de endurecimento que
15 pode ser endurecida para formar um ionômero de vidro reticulado compreende a reação do vidro particulado com o copolímero ácido na presença de água.

De acordo com a presente invenção, o processo para a preparação de uma composição de endurecimento compreende as seguintes eta-
20 pas:

(a) fornecer um componente contendo um copolímero ácido;
(b) fornecer um componente contendo um vidro particulado;
(c) misturar os componentes da etapa (a) e (b) na presença de
água para preparar uma composição de endurecimento.

25 As composições de endurecimento para formar um ionômero de vidro podem ser fornecidas como pacotes de duas partes, uma parte compreendendo uma solução aquosa do copolímero ácido (e, opcionalmente, o retardador de presa e/ou pigmento) e a outra parte compreendendo o vidro particulado, tal que quando os pacotes são combinados, uma composição de
30 endurecimento de acordo com a invenção é formada.

Em uma modalidade preferencial, uma mistura seca ou mistura (também conhecida como um ionômero de vidro ajustável por água) pode

alternativamente ser formada a partir de vidro particulado e o copolímero ácido na forma anidra (preferencialmente como um pó), preferencialmente onde o dito vidro particulado é fornecido misturado com o dito copolímero ácido na forma anidra. Essa mistura anidra (formada, por exemplo, por se-
5 cagem por congelamento de cada componente antes de misturar) exige subsequente adição de água para formar uma composição que endurecerá subsequentemente para formar um ionômero de vidro. Nesse caso, os retardadores de presa e/ou pigmentos podem estar presentes na mistura seca ou na água. Ademais, a estabilidade do polímero em solução não é, então, im-
10 portante, mas a faixa de peso molecular otimizada do copolímero ácido e a composição do vidro particulado, como reivindicado nesta invenção, são ainda vantajosas.

Em uma alternativa adicional, uma parte compreendendo uma solução aquosa do copolímero ácido (e, opcionalmente, o retardador de presa e/ou pigmento) e a outra parte compreendendo uma mistura seca de vi-
15 dro particulado e copolímero ácido pode ser fornecida para formar uma composição de formação de cimento. Nesse caso, os retardadores de presa e/ou pigmentos podem estar presentes na mistura seca ou na solução aquosa de copolímero ácido.

20 Em uma modalidade preferencial, a mistura de sistemas líquidos e em pó descritos acima pode ser executada manualmente. A mistura não é, entretanto, restrita a métodos manuais, mas pode também ser executada mecanicamente.

Os sistemas em pó e líquidos descritos acima podem ser empacotados separadamente, antes de serem misturados em uma composição de
25 endurecimento rapidamente antes do uso. Entretanto, os componentes da composição de endurecimento podem ser combinados em um pacote e, em uma modalidade preferencial, uma composição de endurecimento é misturada e liberada em uma cápsula. A cápsula pode ser uma cápsula padrão para
30 liberação de composições de endurecimento, tal como aquelas usadas nas indústrias dentais e médicas.

Em uma modalidade preferencial, o copolímero ácido, quando

pré-dissolvido em água para formar uma solução aquosa, tem uma concentração de copolímero ácido de 10 a 65% em peso. As concentrações de copolímero ácido de mais de 65% em peso são difíceis de alcançar devido à estabilidade inerente dos copolímeros ácidos em água. Se, entretanto, as concentrações de menos de 10% em peso de copolímero ácido são usadas, o tempo de trabalho e o tempo de presa de uma composição de endurecimento e/ou as propriedades mecânicas de um ionômero de vidro correspondente podem ser deterioradas.

A razão de peso de polímero ácido para vidro particulado é adequadamente de 0,1:1 a 0,5:1, preferencialmente 0,2:1 a 0,4:1, e a razão de peso de água para vidro é preferencialmente 0,4:1 a 0,1:1. Em uma modalidade preferencial, o copolímero ácido na forma anidra é responsável por 0 a 25% em peso, mais preferencialmente 8 a 15% em peso da composição de endurecimento. Se a quantidade de copolímero ácido usado na composição de endurecimento estiver fora dessa faixa, o tempo de presa de uma composição de endurecimento e/ou as propriedades mecânicas de um cimento de ionômero correspondente podem ser deteriorados.

A reação do poliácido e vidro preferencialmente pode ser executada na presença de um retardador de presa. O retardador de presa pode estar presente em quantidades suficientes para modificar o tempo de trabalho (isto é, o tempo obtido a partir do início da mistura do copolímero ácido, vidro particulado e água, ao tempo quando a mistura se torna emborrachada e impraticável) e/ou o tempo de presa da mistura, como exigido. Os exemplos de retardadores de presa que podem ser usados, ou isoladamente ou em combinação, na seguinte invenção incluem agentes quelantes tais como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacônico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido melítico, ácido tricarbálico ou derivados desses compreendendo ao menos um grupo hidroxila, agentes quelantes de metal multivalente tal como beta-dicetonas, incluindo acetil acetona, ou ácido etileno diamina tetra-acético.

Em uma modalidade preferencial, o ácido tartárico é empregado como um retardador de presa, preferencialmente como uma solução aquosa

de 0 a 12% em peso. Alternativamente, o ácido tartárico é empregado como um retardador de presa na forma anidra, preferencialmente como um componente de uma mistura, onde a concentração do dito retardador no pó é 0 a 5% em peso. Se o ácido tartárico é usado como uma solução aquosa em concentrações de mais de 12% em peso ou em uma mistura em concentrações de mais de 5% em peso, o tempo de presa da mistura pode ser aumentado até que a composição de endurecimento não seja de uso prático.

As composições de endurecimento da presente invenção podem ser amassadas ou misturadas com pigmentos, agentes bacteriostáticos ou antibióticos, cargas, ou resinas naturais ou sintéticas, ou isoladamente ou em combinação.

Em uma modalidade preferencial, a composição de endurecimento compreende um pigmento ou pigmentos. Os pigmentos de cor orgânicos ou inorgânicos adequados podem ser selecionados a partir de uma lista que inclui, mas não está restrita a óxido de titânio, óxido de ferro, Hansa Yellow, amarelo cromo, azul ftalocianina e negro de fumo, pigmentos resistentes à umidade tal como argila, talco, carbonato de cálcio, pó de sílica e gel de sílica, e dispersões de pigmento preparadas tal como para serem facilmente dispersíveis em soluções de copolímero. Esses pigmentos são adicionados de modo a colorir os materiais a serem revestidos. Tais pigmentos podem estar presentes na composição de endurecimento em quantidades de até 2% em peso.

Os agentes bacteriostáticos ou antibióticos podem ser adicionados ao pó de cimento em quantidades menores, como desejado, para fornecer atividade antibacteriana ou anticariogênica em uso, particularmente quando usadas como um restaurador dental. Exemplos de agentes bacteriostáticos ou antibióticos adequados incluem, mas não estão restritos a clorexadina, fenóis clorados, fenóis, sais de amina quaternária, íons de prata, íons de cobre ou prata coloidal, ou isoladamente ou em combinação.

As cargas podem ser adicionadas à composição de endurecimento em quantidades menores, como desejado, para fornecer um compósito e ionômero de vidro. Os exemplos de cargas adequadas incluem, mas

não estão restritos a nanopartículas, flocos, cristais unitários em forma de agulhas ("whiskers"), fibras, partículas em formato de halteres, partículas esféricas, aglomerados, unidades entrelaçadas e unidades trançadas, ou isoladamente ou em combinação. As cargas adequadas compreendem ainda cargas inertes que incluem, mas não estão restritas a vidros, asbestos, plásticos, cerâmicas e metais, ou isoladamente ou em combinação.

As resinas ou polímeros podem ser adicionados à composição de endurecimento em quantidades menores, como desejado, para fornecer um compósito de ionômero de vidro. Os exemplos de resinas ou polímeros adequados incluem, mas não estão restritos a resinas naturais ou polímeros naturais, tal como celulose, pectina, quitina, lignina, colágeno, látex, caucho ou borracha, ou resinas sintéticas ou polímeros sintéticos tais como borrachas sintéticas, borrachas de nitrila ou resinas de poliamida, ou isoladamente ou em combinação.

A composição de endurecimento da presente invenção, quando endurecida, fornece um ionômero de vidro com propriedades mecânicas otimizadas tal como resistência flexural biaxial, resistência a fraturas e resistência à compressão. Em uma modalidade preferencial, a composição de endurecimento da invenção, quando ajustável, tem uma resistência à fratura, K_{Ic} , quando medida como descrito nos Exemplos, de preferencialmente mais do que $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mais preferencialmente mais do que $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mais preferencialmente mais do que $1,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, e/ou uma resistência flexural biaxial de mais de 45 MPa, preferencialmente mais do que 60 MPa, mais preferencialmente mais do que 65 MPa.

É adicionalmente preferencial que a composição de endurecimento, quando ajustável, tenha uma opacidade a raios X equivalente a ao menos 1,5 mm de alumínio/mm de ionômero de vidro endurecido, preferencialmente ao menos 2,0 mm Al/mm.

Tais propriedades tornam a composição de endurecimento adequada para uso em uma variedade de campos. Em uma modalidade preferencial, a composição de endurecimento é adequada para uso dental. A composição de endurecimento pode encontrar aplicação em restauração

dental como um cimento de ionômero dental adequado, por exemplo, para o preenchimento ou obturação de cavidades ou fissuras dentais, na reconstrução de dentes, no preenchimento de núcleo ou cimentação de pontes dentais. Em adição ao uso dental tradicional, as composições de endurecimento da presente invenção podem também encontrar aplicação em odontologia preventiva como, por exemplo, selantes de fossas e fissuras dentais, e como preenchedores para lesões cervicais.

Os usos das composições de endurecimento da presente invenção não estão limitados à odontologia, mas são também adequados para uso em disciplinas médicas. Por exemplo, as composições de endurecimento são adequadas para uso em cirurgia, particularmente cirurgia ortopédica, onde elas podem ser usadas para ajudar no ajuste de material de osso fraturado, e em composições de injeção.

A composição de endurecimento pode ser aplicada a um dente ou outra superfície por qualquer dispositivo conveniente. Geralmente, o material misturado é recolhido com uma pequena espátula e pressionado em uma cavidade ou em uma superfície. Outro método comum de uso é aplicar o material diretamente em uma cavidade ou em uma superfície a partir de uma seringa adequada, cápsula ou outra ferramenta dental portátil tal como uma pistola dental. Em adição ao uso de pressão para a aplicação da composição de endurecimento à cavidade ou superfície, vibração mecânica ou de ultrassom pode também ser empregada.

A composição de endurecimento, assim aplicada, pode então ser formada no formato desejado usando qualquer dispositivo conveniente. Geralmente, a faixa de ferramentas disponível para o dentista ou técnico dental para o preenchimento de cavidades, cimentação e procedimentos de reconstrução dental relacionados será suficiente para formação do ionômero de vidro.

De modo que a invenção possa ser bem entendida, os seguintes Exemplos são dados a título de exemplo somente. Nos exemplos, todas as porcentagens são em peso, a menos que de outra forma determinado.

Parte Experimental

1. Formação de Vidro Particulado

Os vidros com as composições dadas na seguinte tabela foram ou obtidos a partir de fontes comerciais, ou foram fundidos em um forno elétrico em 1400°C a 1500°C. O procedimento para fundir um vidro (Exemplo 1) é dado abaixo, e outros vidros não obtidos comercialmente foram fabricados analogamente usando ingredientes apropriados.

Exemplo 1

Os seguintes materiais em peso foram adicionados juntos. Sílica (25,8 partes), óxido de alumínio (23,4 partes), óxido de zinco (25,0 partes), pentóxido de fósforo (16,4 partes), e fluoreto de cálcio (20,4 partes). A mistura foi localizada em uma garrafa de vidro e extraída em recipiente rotatório por uma hora para misturar completamente os componentes. A mistura foi então transferida para um vaso de óxido de alumínio e aquecida a uma taxa de 200°C/min a 700°C para permitir desgaseificação e perda de umidade. Após 10 minutos a 700°C, a mistura foi aquecida a 200°C/min a 1400°C e mantida nessa temperatura por 120 minutos, então a temperatura foi aumentada a 200°C/min a 1500°C e mantida nessa temperatura por 30 minutos. O forno foi então aberto, o vaso foi retirado, e o vidro fundido foi derramado diretamente em água fria para fornecer fragmentos de vidro quebrado.

20 Composição dos vidros a que se refere, em % em peso

Elemento	Vidro Zn	Vidro Ca G338	Vidro Sr G200
SiO ₂	21 - 23	27,8	32,1
Al ₂ O ₃	23 - 25	31,3	24,6
Na ₂ O	< 1,0	10,6	2,9
CaO	5 - 6	10,8	-
SrO	13 - 15	-	28,7
ZnO	14 - 17	-	-
F	4,5 - 6,5	14,8	12,3
P ₂ O ₅	15 - 17	7,0	4,8
As ₂ O ₃		< 2 ppm	< 2 ppm
PbO		< 50 ppm	< 50 ppm
Metais pesados	< 0,3		

Elemento	Vidro Zn	Vidro Ca G338	Vidro Sr G200
Totais			

2. Redução no Tamanho de Partícula do Vidro Particulado

O vidro, se fundido como acima ou obtido comercialmente, foi primeiro moído se necessário em um moinho de bolas a seco para fornecer pó com um tamanho médio de partícula, D50, sob aproximadamente 100 μm . Esse pó foi então ainda moído em pasta fluida aquosa para obter um pó de vidro particulado com um tamanho médio de partícula, D50, de aproximadamente 3 μm . Uma parte desse vidro particulado foi ainda moída para obter pó de vidro com um tamanho médio de partícula, D50, de aproximadamente 1 μm . As medições do tamanho de partícula foram realizadas em um Malvern Particle Master Sizer modelo S. Como a reatividade das partículas de vidro depende de seu tamanho e área de superfície, é importante que o tamanho de partícula seja cuidadosamente controlado.

3. Formação de Copolímero Ácido

Os copolímeros ácidos com as composições e pesos moleculares descritos aqui foram ou obtidos a partir de fontes comerciais, ou foram formados por copolimerização de ácido acrílico com um monômero selecionado ou monômeros e/ou aditivos, nas razões especificadas, em temperatura ambiente. A temperatura ambiente se refere a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ em $50 \pm 10\%$ de umidade. As viscosidades das soluções resultantes (e dos líquidos de ionômero de vidro descritos abaixo) foram medidas usando um viscosímetro Bohlin CS 50 e são relatadas em unidades de Pa.s em 23°C . Os procedimentos usados para copolimerizar tais misturas são apresentados nos Exemplos 2 a 13, e outros copolímeros ácidos não obtidos comercialmente foram fabricados analogamente usando ingredientes apropriados.

Exemplo 2: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 2% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 96,5 ml de ácido acrílico, 125 ml de água deionizada, 3,78 g de ácido itacônico e 20 ml de isopropanol e uma solução de 1,19 g de persulfato de potássio em 75 ml de água foram adicionadas simultaneamente ao longo de um período de 1 hora a

95°C a uma solução agitada de 1,92 g de persulfato de potássio em 400 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 213 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 54.000 g/mol e M_n de 9.500 g/mol.

Exemplo 3: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 3% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 306 ml de ácido acrílico, 600 ml de água deionizada, 1,27 g de persulfato de potássio, 17,90 g de ácido itacônico e 44 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 1,27 g de persulfato de potássio em 190 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 450 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 120.000 g/mol e M_n de 18.000 g/mol.

Exemplo 4: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 3% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 160 ml de ácido acrílico, 300 ml de água deionizada, 0,62 g de persulfato de potássio, 8,95 g de ácido itacônico e 47,4 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 0,62 g de persulfato de potássio em 95 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 240 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 99.000 g/mol e M_n de 17.000 g/mol.

Exemplo 5: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 3% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 84 ml de ácido acrílico, 20 ml de água deionizada, 394 mg de AIBN, 4,68 g de ácido itacônico e 1,80 g de ácido mercapto succínico foi continuamente adicionada ao longo de um período de 1 hora a 95°C sob agitação a 110 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação

antes de 28 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 53.000 g/mol e M_n de 13.000 g/mol.

5 Exemplo 6: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 5% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 149,5 ml de ácido acrílico, 300 ml de água deionizada, 0,62 g de persulfato de potássio, 14,92 g de ácido itacônico e 22 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 0,62 g de persulfato de potássio em 95 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 217 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 120.000 g/mol e M_n de 16.000 g/mol.

15 Exemplo 7: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 7% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 146,4 ml de ácido acrílico, 300 ml de água deionizada, 0,62 g de persulfato de potássio, 20,89 g de ácido itacônico e 22 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 0,62 g de persulfato de potássio em 95 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 214 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 150.000 g/mol e M_n de 21.000 g/mol.

25 Exemplo 8: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 10% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 142 ml de ácido acrílico, 300 ml de água deionizada, 0,62 g de persulfato de potássio, 29,84 g de ácido itacônico e 22 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 0,62 g de persulfato de potássio em 95 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 210 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter

pesos moleculares médios, M_w , de 140.000 g/mol e M_n de 19.000 g/mol.

Exemplo 9: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 10% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 88,9 ml de ácido acrílico, 125 ml de água deionizada, 18,9 g de ácido itacônico e 20 ml de isopropanol e uma mistura de 1,23 g de ácido azobis(4-ciano valérico), 18 ml de água e 57 ml de etanol foram adicionadas simultaneamente ao longo de um período de 1 hora e meia a 95°C a uma solução agitada de 1,23 g de ácido azobis(4-ciano valérico) em 250 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 3 horas para completar a reação antes de 280 ml de água, etanol e isopropanol serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 66.000 g/mol e M_n de 8.000 g/mol.

Exemplo 10: (copolímero de ácido acrílico - ácido itacônico com uma porção de 12% de ácido itacônico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 138,5 ml de ácido acrílico, 300 ml de água deionizada, 0,62 g de persulfato de potássio, 25,81 g de ácido itacônico e 22 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 0,62 g de persulfato de potássio em 95 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 210 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 170.000 g/mol e M_n de 23.000 g/mol.

Exemplo 11: (copolímero de ácido acrílico - ácido 2-hidroxietil acrílico com uma porção de 3% de ácido 2-hidroxietil acrílico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 48 ml de ácido acrílico, 63 ml de água deionizada, 2,53 g de ácido 2-hidroxietil acrílico e 10 ml de isopropanol e uma solução de 0,59 g de persulfato de potássio em 38 ml de água foram simultaneamente adicionadas ao longo de um período de 1 hora a 95°C a uma solução agitada de 0,59 g de persulfato de potássio em 200 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 230 ml de água serem removidos sob pres-

são reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 70.000 g/mol e M_n de 9.000 g/mol.

Exemplo 12: (copolímero de ácido acrílico - ácido 2-hidroxietil acrílico com uma porção de 10% de ácido 2-hidroxietil acrílico).

5 Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 44,5 ml de ácido acrílico, 63 ml de água deionizada, 8,44 g de ácido 2-hidroxietil acrílico e 10 ml de isopropanol e uma solução de 0,59 g de persulfato de potássio em 38 ml de água foram simultaneamente adicionadas ao longo de um período de 1 hora a 95°C a uma solução agitada de 0,59 g de persulfato de potássio em
10 200 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 320 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 69.000 g/mol e M_n de 9.500 g/mol.

Exemplo 13: (copolímero de ácido acrílico - ácido 2-hidroxietil acrílico com
15 uma porção de 15% de ácido 2-hidroxietil acrílico).

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 42 ml de ácido acrílico, 163 ml de água deionizada, 12,65 g de ácido 2-hidroxietil acrílico e 10 ml de isopropanol e uma solução de 0,59 g de persulfato de potássio em 38 ml de água foram simultaneamente adicionadas ao longo de um período de 1
20 hora a 95°C a uma solução agitada de 0,59 g de persulfato de potássio em 200 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de 320 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. O poliácido resultante revelou ter pesos moleculares médios, M_w , de 67.000 g/mol e M_n de 8.000 g/mol.

25 Determinação dos Pesos Moleculares Médios M_n e M_w de Copolímeros Ácidos

Os pesos moleculares médios, M_n e M_w , e as distribuições de peso molecular dos copolímeros ácidos descritos aqui foram determinados usando o método de análise de cromatografia por permeação de gel (GPC)
30 descrito abaixo. M_n refere-se ao peso molecular numérico médio e M_w refere-se ao peso molecular médio ponderal. Todos os pesos moleculares, M_n e M_w , são relatados em valores de g/mol.

a. Condições de Análise:

Eluente: 11,88 g/L de Na_2HPO_4 em água deionizada

Pré-coluna: PSS Suprema, 10 μm , 30 Å, ID 8 mm x 50 mm

Colunas: PSS Suprema, 10 μm , 30 Å, ID 8 mm x 300 mm

5 PSS Suprema, 10 μm , 1000 Å, ID 8 mm x 300 mm

Bomba: Bomba HPLC Agilent 1100

Taxa de Fluxo: 1,0 ml/min

Sistema de Injeção: autoamostrador Agilent 1100 com 50 μl de volume de injeção

10 Concentração de Amostra: 3,0 g/l

Temperatura: 23°C

Detectores: UV Agilent 1100 a 230 nm

Refratômetro diferencial Agilent 1100

Análise: PSS-WinGPC Unity Versão 7.2

15 b. Preparação de Amostra:

As amostras de copolímeros ácidos foram pesadas exatamente, misturas com um volume definido de 11,88 g/l de Na_2HPO_4 em água deionizada e dissolvidas em temperatura ambiente. As amostras de copolímeros ácidos foram completamente dissolvidas após um curto período de tempo.

20 As soluções de amostra de copolímeros ácidos foram filtradas através de um filtro descartável de 1,0 μm e 50 μl foram injetados para análise GPC. A análise GPC forneceu resultados de perfil de eluição para cada amostra.

c. Calibração e Análise:

25 Uma curva de calibração para a combinação de coluna foi primeiro estabelecida por análise GPC usando padrões PAA de poliacrilato de sódio. Os pesos moleculares médios, M_n e M_w , e as distribuições de pesos moleculares das amostras de copolímeros ácidos foram calculados por integração em computador a partir dos resultados do perfil de eluição obtidos na etapa 2, com base na curva de calibração PAA de poliacrilato de sódio.

30 5. Formação de Soluções Aquosas de Copolímeros (líquidos de ionômero de vidro)

Os copolímeros ácidos foram dissolvidos em água para formar

soluções aquosas de copolímeros ácidos para uso na formação de composições de endurecimento. As soluções de copolímero ácido aquosas que adicionalmente compreendem um retardador de presa foram também produzidas e a seguir são referidas com líquidos de ionômero de vidro. As composições e procedimentos usados para a formação de tais soluções (líquidos de ionômero de vidro) são apresentados nos Exemplo 14 a 19.

Exemplo 14

Ácido tartárico (0,75 g) foi adicionado a 14,44 g da solução de poliácido aquoso do Exemplo 4. A mistura foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente antes de 0,19 g de água ser removido sob pressão reduzida. O líquido de ionômero de vidro resultante teve um teor de poliácido de 41% em peso e um teor de ácido tartárico de 5% em peso.

Exemplo 15

Ácido tartárico (2,40 g) e água (12,82 g) foram adicionados a 14,78 g da solução de poliácido aquoso do Exemplo 4 e a mistura foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente para obter um líquido de ionômero de vidro tendo um teor de poliácido de 21% em peso e um teor de ácido tartárico de 8% em peso.

Exemplo 16

Ácido tartárico (2,40 g) e água (10,00 g) foram adicionados a 17,60 g da solução de poliácido aquoso do Exemplo 4 e a mistura foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente para obter um líquido de ionômero de vidro tendo um teor de poliácido de 25% em peso e um teor de ácido tartárico de 8% em peso.

Exemplo 17

Ácido tartárico (1,20 g) e água (0,58 g) foram adicionados a 18,22 g da solução de poliácido aquoso do Exemplo 6 e a mistura foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente para obter um líquido de ionômero de vidro tendo um teor de poliácido de 40% em peso e um teor de ácido tartárico de 6% em peso.

Exemplo 18

Ácido tartárico (1,20 g) e água (0,54 g) foram adicionados a

18,26 g da solução de poliácido aquoso do Exemplo 7 e a mistura foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente para obter um líquido de ionômero de vidro tendo um teor de poliácido de 40% em peso e um teor de ácido tartárico de 6% em peso.

5 Exemplo 19

Ácido tartárico (1,20 g) e água (0,28 g) foram adicionados a 18,52 g da solução de poliácido aquoso do Exemplo 8 e a mistura foi agitada por 1 hora em temperatura ambiente para obter um líquido de ionômero de vidro tendo um teor de poliácido de 40% em peso e um teor de ácido tartárico de 6% em peso.

10

6. Formação do Copolímero Ácido Anidro

Os copolímeros ácidos poderiam ser obtidos na forma anidra, como exigido para a formação de misturas anidras compreendendo copolímero ácido e vidro particulado. Dois métodos de formação de copolímeros ácidos anidros são apresentados nos Exemplos 20 e 21.

15

Exemplo 20

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 305 ml de ácido acrílico, 600 ml de água deionizada, 1,55 g de persulfato de potássio, 17,90 g de ácido itacônico e 56 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 1,55 g de persulfato de potássio em 190 ml de água. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de aproximadamente 200 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. Essa solução de poliácido foi pré-seca em 120°C por 48 horas para obter o poliácido sólido, que foi moído até um D50 de 33 µm e finalmente seca sob alto vácuo a 90°C por 24 horas.

20

25

Exemplo 21

Sob uma atmosfera inerte, uma mistura de 305 ml de ácido acrílico, 600 ml de água deionizada, 1,18 g de persulfato de potássio, 17,90 g de ácido itacônico e 35 ml de isopropanol foi continuamente adicionada ao longo de um período de 2 horas a 95°C a uma solução agitada de 1,18 g de persulfato de potássio em 190 ml de água. A mistura reacional foi mantida

30

sob refluxo por mais 2 horas para completar a reação antes de aproximadamente 200 ml de água serem removidos sob pressão reduzida. Essa solução de poliácido foi pré-seca em 120°C por 21 horas para obter o poliácido sólido, que foi moído até um D50 de 35 µm e finalmente seca sob alto vácuo a 90°C por 24 horas.

7. Formação de Composição de Endurecimento

As composições de endurecimento com as composições dadas na tabela foram formadas misturando-se vidros particulados com copolímeros ácidos, nas razões especificadas, em 23°C. As composições podem ser misturadas por qualquer dispositivo conveniente, por exemplo, (i) manualmente usando uma pá (ou outra superfície de mistura) e espátula, ou usando um pilão e almofariz, ou (ii) mecanicamente, por exemplo, usando uma cápsula e vibrador mecânico ou vibrador ultrassônico, ou usando um dispositivo de mistura mecânico. Os procedimentos usados para a formação de tais composições de endurecimento são apresentados nos Exemplos 22 e 23.

Exemplo 22

O pó de vidro com um tamanho médio de partícula de 3 µm (86,64 partes) foi misturado com copolímero ácido seco (anidro) ou do Exemplo 20 ou do Exemplo 21 (12,27 partes) e ácido tartárico moído finamente (1,09 partes). Os componentes foram extraídos juntos em recipiente rotatório em uma garrafa de vidro por uma hora para obter uma mistura homogênea. Essa mistura em pó foi transformada em uma composição de endurecimento contendo três partes em peso do pó com 1 parte em peso de uma solução a 40% em peso de copolímero ácido em água a 23°C.

Exemplo 23

Pó de vidro (1,65 parte em peso) foi combinado a 23°C com 1 parte em peso de uma solução aquosa contendo 40% em peso de copolímero ácido e 12% em peso de ácido tartárico, e os dois foram misturados juntos com espátula até que uma pasta homogênea seja obtida.

Para cada método de teste, o tempo de trabalho (t.t.) foi obtido como o tempo a partir do início da mistura do copolímero ácido, vidro particulado e água, ao tempo quando a mistura se torna similar à borracha e im-

praticável. O tempo de trabalho é relatado em unidades de minutos. O tempo de presa (t.p.) foi determinado de acordo com ISO 9917-1:2003 e é relatado em unidades de minutos.

Ionômeros de Vidro Endurecido

5 Os ionômeros de vidro endurecido formados após a presa (endurecimento) das composições de endurecimento descritas nos Exemplos 22 e 23, acima, foram examinados com relação às propriedades mecânicas de cada material. Em geral, as amostras foram armazenadas a 37°C e em mais de 95% de umidade por uma hora imediatamente após a preparação,
10 então armazenadas em água a 37°C por mais 23 horas, antes de serem testadas. Especificamente, a resistência à compressão, resistência à fratura K_{Ic} , e/ou a resistência flexural biaxial foram medidas para cada material. As propriedades físicas dos ionômeros de vidro endurecido foram medidas de acordo com ISO 9917-1:2003.

15 A resistência à compressão, r.c. foi determinada de acordo com ISO 9917-1:2003 e é relatada em unidades de MPa.

A resistência à fratura, K_{Ic} , foi medida em temperatura ambiente de acordo com um método da literatura usando a máquina de teste de macrodureza DIA-TESTOR 7521 (Wolpert). Após aplicar uma carga ao espécime,
20 me, a carga foi mantida constante por 30 s. Em uma série de medições, a carga foi variada de aproximadamente 9,8 N (1 kilopont) a 2425,5 N (250 kilopont). Ao menos dois testes por espécime (mínimo de 12 para cada material) foram analisados para determinar a metade do comprimento da diagonal de impressão e o tamanho da trinca radial (trinca Palmqvist), que são
25 valores essenciais para o cálculo do fator de intensidade de esforço K_i . O tamanho das impressões e comprimento das trincas Palmqvist foram medidos usando um microscópio óptico. A resistência à fratura, K_{Ic} , foi calculada usando uma equação padrão e é relatada em unidades de $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Todos os detalhes do método são dados em (i) K. Niihara, R. Morena, D. P. H.
30 Hasselman, Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. J. Mater. Sci. Lett, 1 (1982) 13, e (ii) M. T. Laugier, New Formula for indentation toughness in ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 6

(1987) 355.

Os valores de resistência flexural biaxial dados foram medidos em discos de 20 cm de diâmetro e 1 mm de espessura, com um suporte de anel com borda de corte de 15 mm de diâmetro e um diâmetro de pino de 3
5 mm. Os valores de resistência foram medidos usando uma máquina de teste universal Zwick e são relatados em MPa. O método é descrito, por exemplo, em ASTM F 394, e por Williams, Billington e Pearson em Dental Materials 2002, Julho, 18(5), 376 a 379.

A opacidade aos raios X foi determinada de acordo com ISO
10 9917-1:2003. A opacidade aos raios X foi medida para amostras de ionômero de vidro endurecido e é expressa em unidades de mm de alumínio equivalente a 1,0 mm de ionômero de vidro endurecido.

9. Resultados e Discussão

O resultado dos experimentos executados é discutido abaixo,
15 com relação aos resultados apresentados nas Tabelas 1 a 5.

Concluiu-se que usando uma combinação de um vidro particulado especialmente desenvolvido e um copolímero ácido especialmente desenvolvido de uma composição específica e faixa de peso molecular, a resistência flexural biaxial do ionômero de vidro resultante pode ser aumentada
20 para mais de 70 MPa. Como demonstrado nas seguintes tabelas, esse aumento de quase 80% sobre os materiais de ionômero de vidro anteriormente conhecidos é somente possível através do uso do vidro otimizado junto com as composições poliméricas. Ademais, a resistência à fratura, K_{ic}, do ionômero de vidro resultante pode ser aumentada para 1,30 MPa.m^{1/2}.

25 Nas Tabelas 1, 2 e 5, a razão p/l refere-se à razão de pó para líquido em peso.

Nas tabelas 1, 2, e 3, os tipos de vidro Zn, Sr e Ca referem-se às composições abaixo, onde o vidro designado Zn é o vidro desta invenção, e aqueles designados Ca e Se são vidros convencionais usados por muitos
30 anos em formulações de ionômero de vidro comerciais. A formulação do ionômero de vidro desta invenção pode também compreender componentes que agem como retardadores e aceleradores de reação, ou pigmentação

como é comum em tais formulações.

Mostrou-se que em combinação com o vidro desta invenção, a resistência flexural biaxial do ionômero de vidro resultante pode ser aumentada aumentando-se um ou ambos dentre a concentração e o peso molecular do ácido. Por exemplo, na Tabela 1, os pares de experimento 2 - 3 e 5 - 6 ilustram que mudar a concentração de ácido tartárico não tem efeito na resistência flexural biaxial, mas que aumentar a concentração de ácido de 30% para 35% fornece um aumento na resistência de 34 MPa para 41 MPa. Os números de experimento 19 e 20 ilustram que um aumento no peso molecular também fornece um aumento na resistência flexural biaxial.

Os números de experimento 1 a 8 na Tabela 1 usam 100% de ácido poliacrílico com concentrações entre 30% e 35% e um peso molecular de aproximadamente 50.000 e alcançam uma resistência flexural biaxial entre aproximadamente 34 MPa e 49,5 MPa. Vê-se a partir da Tabela 3 que tais soluções poliméricas são estáveis até ao menos 15 meses de idade. Em contraste, uma solução de ácido poliacrílico puro com uma concentração de 40 não foi estável e gelificou após nove meses. Os versados na técnica sabem que aumentar o peso molecular de um poliácido também aumenta sua tendência a gelificar. Então, contanto que 100% de polímero de ácido acrílico seja usado, não é possível aumentar a concentração de ácido ou peso molecular de modo a aumentar a resistência flexural biaxial, porque a solução de poliácido resultante não é fisicamente estável e gelifica ao longo do tempo.

Sabe-se a partir da técnica anterior (Wilson e outros, J. Dent. Res., 1975, 54 (6), 1173) que adicionar pequenas quantidades de um comonômero do polímero pode diminuir muito a tendência de uma solução polimérica gelificar. Os dados na Tabela 3 mostram que adicionar ainda somente 1% de ácido itacônico como um comonômero permite que a solução estável com uma concentração de 49% e um peso molecular médio de 72.000 seja produzida. Aumentar a quantidade de comonômero de ácido itacônico para 10% permite que a solução estável com uma concentração de 50% e um peso molecular médio de 122.000 seja produzida.

Os números de experimento 29 e 31 mostram que a resistência flexural biaxial aumenta à medida que o peso molecular médio do copolímero ácido aumenta, enquanto os números de experimento 31 e 32 mostram que a resistência flexural biaxial aumenta à medida que o tamanho médio do vidro particulado diminui, enquanto os números de experimento 32 e 33 novamente ilustram o aumento na resistência flexural biaxial com aumento no peso molecular médio. Os números de experimento comparativos 34 a 37 ilustram que os valores de resistência flexural biaxial são somente possíveis com o vidro dessa invenção; os vidros convencionais são muito rápidos quando moídos no tamanho pequeno possível com o vidro dessa invenção, e quando usados com um tamanho de partícula médio maior fornecem valores de resistência inferiores. Finalmente, os números de experimento 38 a 40 mostram que a resistência flexural biaxial do ionômero de vidro da presente invenção é maior do que a dos ionômeros de vidro comercialmente disponíveis.

Tabela 1

Resultados usando vidro Zn particulado com ácido poliacrílico e copolímero de ácido acrílico-itacônico (peso molecular médio, Mw, 50.000)

Nº do Experimento	Tipo de vidro	Vidro D50 (µm)	Razão p/l	Poliácido (%)	Razão AA/IA	TAA conc. (%)	t.t. (min)	t.p. (min)	Res. Flex. Biaxial (MPa)
1	Zn	3,0	2,2	35,0	100/0	6,00	4,39	3,44	44,11
2	Zn	1,0	1,85	30,0	100/0	12,00	1,50	2,33	34,09
3	Zn	1,0	1,85	30,0	100/0	9,00	1,25	2,33	34,45
4	Zn	2,8	2,40	35,0	100/0	9,00	2,75	3,58	35,29
5	Zn	1,0	1,85	35,0	100/0	9,00	1,50	2,33	41,20
6	Zn	1,0	2,40	35,0	100/0	12,00	1,75	2,67	41,63
7	Zn	2,8	1,85	35,0	100/0	12,00	2,67	3,33	42,51
8	Zn	3,0	1,85	35,0	100/0	12,00			49,50
9	Zn	2,0	2,40	50,0	98/2	0,00	2,33	5,50	59,71
10	Zn	1,0	2,40	47,0	98/2	6,00	3,61	3,14	52,90
11	Zn	2,0	2,2	47,0	98/2	6,00	2,36	2,89	65,89
12	Zn	1,7	1,8	44,0	97/3	3,00	2,17	4,17	58,58
13	Zn	1,7	2,2	44,0	97/3	6,00	1,36	2,78	58,27

Nº do Experimento	Tipo de vidro	Vidro D50 (µm)	Razão p/l	Poliácido (%)	Razão AA/IA	TAA conc. (%)	t.t. (min)	t.p. (min)	Res. Flex. Biaxial (MPa)
14	Zn	3,0	2,0	44,0	97/3	6,00	1,86	2,72	52,56
15	Zn	3,0	1,8	44,0	97/3	6,00	2,06	2,75	53,34
16	Zn	1,7	2,0	44,0	97/3	3,00	1,42	2,58	60,75
17	Zn	3,0	2,4	47,0	90/10	0,00	1,92	4,92	65,13
18	Zn	3,0	1,8	35,0	90/10	12,00	3,92	3,31	52,30

Tabela 2

Resultados usando vidros Zn, Sr e Ca e copolímeros ácidos com várias razões de ácido acrílico/itaconico e pesos moleculares médios (teor de copolímero 40% em peso)

Nº do Experimento	Tipo de vidro	Vidro D50 (µm)	Razão p/l	Razão AA/IA	Mw médio (g/mol)	TAA conc. (%)	t.t. (min)	t.p. (min)	Res. Flex. Biaxial (MPa)	r.c. (MPa)
19	Zn	3	2,2		42.000				48	
20	Zn	3	2,2		68.000				68	
21	Zn	3	2,2	95/5	79.000	6	2,19	2,55	66	224
22	Sr	2,9	2,2	95/5	79.000	6	1,58	1,81	51	205
	Zn	1,7	2,2	95/5	79.000		1,92	2,75	60	234
23	Zn	3	2,2	90/10	122.000	6	1,92	2,39	60	231
24	Sr	2,9	2,2	90/10	122.000	6	1,44	1,92	50	197
25	Zn	1,7	2,0	90/10	122.000	6	2,72	3,33	65	232
26	Zn	1,7	2,2		42.000		1,36	2,78	58	207
27	Zn	1,7	2,2	90/10	68.000		2,11	4,28	56	208
28	Zn	1,7	2,2	97/3	122.000	6	2,25	2,92	71	240
29	Zn	1,7	2,2	97/3	128.000	6	1,63	2,78	73	238
30	Zn	1,7	2,2	97/3	137.000	6	1,83	2,67	70	223

Nº do Experimento	Tipo de vidro	Vidro D50 (μm)	Razão p/l	Razão AA/IA	Mw médio (g/mol)	TAA conc. (%)	t.t. (min)	t.p. (min)	Res. Flex. Biaxial (MPa)	r.c. (MPa)
31	Zn	1,7	2,2	97/3	99.000	6	1,78	2,61	68	235
32	Zn	3	2,2	97/3	99.000	6	1,47	2,28	59	221
33	Zn	3	2,2	93/7	150.100	6	1,97	2,22	62	229
34	Sr	1,7	2,2	93/7	150.100	6	#	#	-	-
35	Ca	1,7	2,2	93/7	150.100	6	#	#	-	-
36	Sr	2,9	2,2	93/7	150.100	6	1,61	2,5	52	209
37	Ca	5,5	2,2	93/7	150.100	6	1,77	2,44	56	182
	Produto comercial CF								45	200
38	Produto comercial KME								58	224
39	Produto comercial FGP								49	215
40	Produto comercial IM								53	202

muito rápido para medir.

Tabela 3

Viscosidade e estabilidade de vários polímeros/concentrações

Razão ácido acrílico/itaconico	Concentração (% em peso)	Mw médio (g/mol)	Viscosidade (Pa.s em 23°C)	Estabilidade
100/0	35	53.000	0,80	Estável após 15 meses
100/0	45	53.000	n.d.	gelificou após 9 meses
100/0	50	53.000	8,50	gelificou após 9 meses
100/0	55	53.000	n.d.	gelificou após 1 mês
99/1	49	72.000	12,95	Estável após 24 meses
98/2	50	60.000	7,05	Estável após 24 meses
97/3	43	43.000	2,60	Estável após 12 meses
97/3	44	56.000	3,75	Estável após 12 meses
93/7	50	53.000	5,88	Estável após 23 meses
90/10	51	52.000	4,30	Estável após 25 meses
90/10	49	52.000	2,45	Estável após 24 meses
90/10	50	122.000	14,73	Estável após 24 meses
90/10	49	128.000	9,83	Estável após 24 meses
85/15	51	43.000	3,75	Estável após 23 meses

Tabela 4: Radioopacidades relativas

Tipo de vidro	Opacidade aos raios X (mm de alumínio equivalente a 1 mm do ionômero de vidro endurecido)	Resistência flexural biaxial mais alta obtida (MPa)	Resistência à fratura, K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
Zn	2,2	73	1,30
Sr	2,3	52	
Ca	0,5	56	

Tipo de vidro	Opacidade aos raios X (mm de alumínio equivalente a 1 mm do ionômero de vidro endurecido)	Resistência flexural biaxial mais alta obtida (MPa)	Resistência à fratura, K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
Produto comercial KME			0,50
Produto comercial IFM			0,53
Produto comercial FGP			0,40

Naturalmente, variações na apresentação do material de ionômero de vidro são possíveis sem sair do escopo da presente invenção. Nos números de experimento 50 a 55 da Tabela 5, o copolímero ácido é seco, moído a um tamanho médio de 16 μm (polímero seco D50), e misturado com o vidro particulado, que tem um tamanho médio (vidro D50) como mostrado. Os números de experimento 53 e 54 demonstram que resistências flexurais biaxiais altas superiores a 70 MPa podem ainda ser obtidas usando o vidro particulado e copolímero ácido dessa invenção.

Tabela 5

10 Composição Líquida: 23% em peso de copolímero ácido, 8% em peso de TAA

Peso Molecular Médio, M_w : 120.000

Polímero Seco D50: 16 μm

Nº do Experimento	Vidro D50 (μm)	Polímero em pó (% em peso)	Razão p/l	t.t. (min)	t.p. (min)	r.c. (MPa)	Res. Flex. Biaxial (MPa)
50	2,6	9	3,3	2,19	2,56	203	62
51	1,7	7	3,6	1,19	1,67	223	61
52	3,0	11	3,0	2,44	2,47	202	59
53	3,0	11	3,6	1,75	2,39	227	74
54	1,7	11	3,6	1,89	2,47	250	71
55	1,7	11	3,0	2,58	3,08	213	68

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de endurecimento, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) um vidro particulado, e

5 (ii) um copolímero ácido reativo com o vidro particulado sob condições aquosas, caracterizada pelo fato de que

o dito vidro particulado compreende:

a. 10 a 35% em peso de sílica

10 b. 10 a 35% em peso de alumina

c. 3 a 30% em peso de óxido de zinco

d. 4 a 30% em peso de P_2O_5

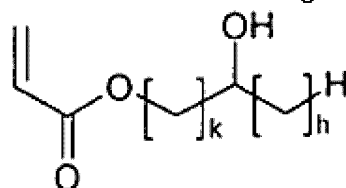
e. 3 a 25% em peso de fluoreto, e

o dito copolímero ácido tem um peso molecular médio, M_w , de 50.000 a

15 200.000 e é obtido por um processo compreendendo a copolimerização de uma mistura contendo os seguintes ácidos, ou derivados hidrolisáveis desses:

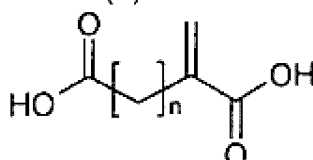
(1) ácido acrílico, e

(2) um éster de ácido acrílico da seguinte fórmula (I):



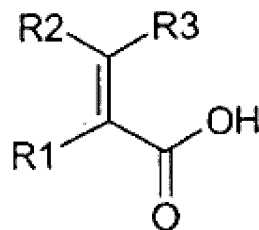
20 onde k é um número inteiro de 1 a 5 e h é um número inteiro de 0 a (5 - k), e/ou

um composto da seguinte fórmula (II):

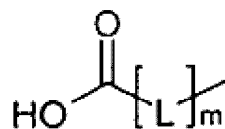


onde n é um número inteiro de 1 a 3, e opcionalmente

(3) um composto da seguinte fórmula (III):



onde R1 é hidrogênio ou um grupo C₁₋₆ alquila, e R2 e R3 representam independentemente hidrogênio, um grupo C₁₋₆ alquila ou uma porção da seguinte fórmula (IV):



onde m é independentemente um número inteiro de 0 a 3, e L é -

5 CH₂- ou -CH=CH-;

já que ao menos um dentre R1, R2 ou R3 não é hidrogênio.

2. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito vidro particulado compreende:

- 10
- a. 20 a 25% em peso de sílica
 - b. 20 a 25% em peso de alumina
 - c. 18 a 21% em peso de CaO mais SrO
 - d. 13 a 18% em peso de óxido de zinco
 - e. 14 a 18% em peso de P₂O₅

15 f. 4 a 7% em peso de fluoreto, e em que o teor de Na₂O é menor do que 1% em peso.

3. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho médio de partícula do vidro particulado está na faixa de 0,1 a 100 μm.

20 4. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho médio de partícula do vidro particulado está na faixa de 0,5 a 25 μm.

25 5. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho médio de partícula do vidro particulado está na faixa de 1 a 3,5 μm.

6. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido é um copolímero de ácido acrílico e ácido itacônico.

5 7. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido tem uma razão ácido acrílico/ácido itacônico entre 99/1 e 80/20, e um peso molecular médio, M_w , entre 50.000 e 200.000.

10 8. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido tem uma razão ácido acrílico/ácido itacônico entre 99/1 e 80/20, e um peso molecular médio, M_w , entre 75.000 e 150.000.

15 9. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido tem uma razão ácido acrílico/ácido itacônico entre 98/2 e 85/15, e um peso molecular médio, M_w , entre 100.000 e 130.000.

10. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido tem uma razão ácido acrílico/ácido itacônico entre 99/1 e 80/20, e um peso molecular médio, M_n , entre 5.000 e 40.000.

20 11. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido tem uma razão ácido acrílico/ácido itacônico entre 99/1 e 80/20, e um peso molecular médio, M_n , entre 10.000 e 30.000.

25 12. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero ácido tem uma razão ácido acrílico/ácido itacônico entre 98/2 e 85/15, e um peso molecular médio, M_n , entre 15.000 e 25.000.

30 13. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende um retardador de presa.

14. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o retardador de presa é

ácido tartárico.

15. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a concentração do dito copolímero ácido em água é 10 a 65% em peso.

5 16. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a concentração do dito retardador em água é 0 a 12% em peso.

10 17. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a concentração do dito retardador no pó é 0 a 5% em peso.

18. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão em peso da soma de óxido de zinco e fluoreto para P_2O_5 no vidro é de 0,8 a 3,0.

15 19. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão em peso da soma de óxido de estrôncio e óxido de zinco para sílica é de 1,0 a 1,95.

20 20. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão em peso da soma de óxido de estrôncio e óxido de zinco para sílica é de 1,25 a 1,6.

20 21. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que o copolímero ácido na forma anidra é responsável por 0 a 25% em peso da composição.

25 22. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que o copolímero ácido na forma anidra é responsável por 8 a 15% em peso da composição.

23. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito vidro particulado é fornecido misturado com o dito copolímero ácido na forma anidra.

30 24. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que, quando ajustada, tem uma opacidade aos raios X equivalente a ao menos 1,5 mm de alumínio por 1,0 mm de ionômero de vidro endurecido.

25. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende um pigmento ou pigmentos.

5 26. Composição de endurecimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizada pelo fato de que o copolímero é um copolímero de um monômero polimerizável ácido tendo uma porção selecionada a partir de um grupo fosfonato ou um grupo sulfonato.

10 27. Composição de endurecimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizada pelo fato de que, quando ajustável, tem uma resistência à fratura, K_{Ic} , medida como descrito no texto, maior que $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e/ou uma resistência flexural biaxial maior que 45 MPa.

15 28. Composição de endurecimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizada pelo fato de que, quando ajustável, tem uma resistência à fratura K_{Ic} medida como descrito no texto, maior do que $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e/ou uma resistência flexural biaxial maior que 45 MPa.

20 29. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 27 ou 28, caracterizada pelo fato de que a dita composição é misturada e liberada em uma cápsula.

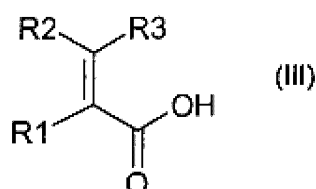
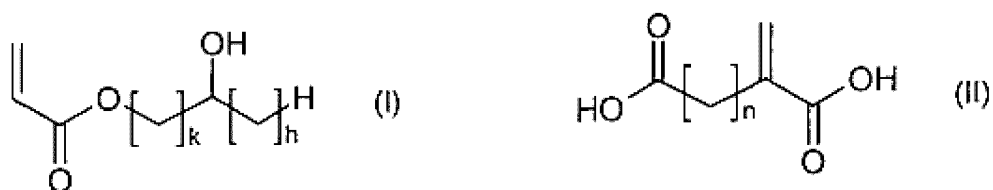
30. Composição de endurecimento, de acordo com a reivindicação 27 ou 28, caracterizada pelo fato de que a dita composição é liberada como um sistema de pó e líquido que pode ser misturado manualmente.

25 31. Composição de endurecimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30, caracterizada pelo fato de que é para uso dental.

RESUMO

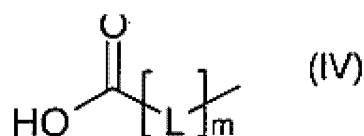
Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE ENDURECIMENTO**".

A presente invenção refere-se a uma composição de endurecimento compreendendo um vidro particulado, o dito vidro compreendendo 10 a 35% em peso de sílica, 10 a 35% em peso de alumina, 3 a 30% em peso de óxido de zinco, 4 a 30% em peso de P_2O_5 e 3 a 25% em peso de fluoreto, e um copolímero ácido reativo com o vidro particulado sob condições aquosas. Uma solução polimérica aquosa compreendendo 10 a 65% em peso do copolímero ácido da composição de endurecimento com um peso molecular médio de 50.000 a 200.000, obtido por um processo que compreende a copolimerização de uma mistura de ácido acrílico e um éster de ácido acrílico (I) e/ou um composto da fórmula (II) e, opcionalmente, um composto da fórmula (III):



Fórmulas (I), (II), (III),

em que k é um número inteiro de 1 a 5; h é um número inteiro de 0 a (5 - k); n é um número inteiro de 1 a 3; R1 é hidrogênio ou um grupo C_{1-6} alquila, e R2 e R3 independentemente representam hidrogênio, um grupo C_{1-6} alquila ou uma porção da seguinte Fórmula (IV):



Fórmula (IV)

em que m é independentemente um número inteiro de 0 a 3, e L é $-CH_2-$ ou $-CH=CH-$; já que ao menos um dentre R1, R2 ou R3 não é hidrogênio.