

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 902**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/083** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2007 E 07024277 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2070507**

54 Título: **Composición para endurecimiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.11.2013**

73 Titular/es:

**DENTSPLY DETREY GMBH (100.0%)  
DE-TREY-STRASSE 1  
78467 KONSTANZ, DE**

72 Inventor/es:

**BLACKWELL, GORDON;  
BRUGGER, STEFAN;  
ACHILLES, DENISE;  
KEMPTER, JÖRG;  
BLACKWELL, GORDON;  
BRUGGER, STEFAN;  
ACHILLES, DENISE y  
KEMPTER, JÖRG**

74 Agente/Representante:

**ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando**

**ES 2 429 902 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición para endurecimiento

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición para endurecimiento que comprende un vidrio en forma de partículas y un copolímero ácido reactivo con el vidrio en forma de partículas en condiciones acuosas. Además, la presente invención también se refiere a una disolución acuosa de polímero que comprende de 10 a 65% en peso de un copolímero ácido específico. Un ionómero de vidrio endurecido obtenido basado en una composición para endurecimiento de ionómero de vidrio de la presente invención, en particular mediante el uso de la disolución acuosa de polímero de acuerdo con la invención, tiene propiedades mecánicas mejoradas tal como resistencia flexural biaxial, tenacidad a la fractura y resistencia a la compresión.

## 15 Antecedentes de la invención

Los ionómeros de vidrio utilizados como materiales para la restauración dental tienen ventajas sobre los materiales compuestos convencionales que contienen las resinas convencionales y materiales para la restauración dental de ionómeros de vidrio reforzados con resinas convencionales por varias razones. Por ejemplo, los ionómeros de vidrio son tolerantes a su aplicación sobre superficies húmedas, tienen un bajo acortamiento y son autoadhesivos. Por estos motivos, se dice que son fáciles y cómodos de utilizar. También, puesto que los ionómeros de vidrio contienen polímeros en lugar de monómeros, no hay riesgo de lixiviado de monómeros acrílicos, que pueden causar sensibilización y reacciones alérgicas. Además, los ionómeros de vidrio se unen químicamente a los tejidos dentales duros, y de este modo pueden también proporcionar un nivel beneficioso de liberación de fluoruro, que ayuda a evitar la caries recurrente.

Una debilidad clave en los ionómeros de vidrio comerciales, sin embargo, es su baja resistencia flexural biaxial de solamente aproximadamente 45 MPa, y su baja tenacidad a la fractura de solamente aproximadamente 0,5 MPa.m<sup>1/2</sup>, lo que conduce a la fractura en los bordes de un empaste y, en el peor de los casos a la fractura completa del empaste.

Las menores propiedades mecánicas de los ionómeros de vidrio convencionales limitan la gama de aplicaciones. Además, las menores propiedades mecánicas de los ionómeros de vidrio convencionales pueden ocasionar el fallo completo cuando se utilizan en la restauración dental, de forma que el tiempo de vida de la restauración se ve significativamente acortado.

Un segundo problema que aparece con las composiciones para endurecimiento destinadas a ionómeros de vidrio es la estabilidad de la disolución de polímero utilizada. A las elevadas concentraciones necesarias para obtener resistencia suficiente, las disoluciones de polímero tienen tendencia a gelificar durante el almacenamiento, y después no se pueden mezclar con el polvo de vidrio en forma de partículas.

Un tercer problema es que la viscosidad de las disoluciones de polímero utilizadas en las composiciones para endurecimiento destinadas a ionómeros de vidrio aumenta con el peso molecular, por lo que con polímeros de alto peso molecular, es difícil que la disolución de polímero y el polvo de vidrio en forma de partículas se mezclen entre sí.

Otro problema adicional es que muchos vidrios actualmente disponibles para su uso en formulaciones de ionómeros de vidrio son demasiado reactivos para el ácido y no proporcionan un tiempo de trabajo suficientemente prolongado cuando se trituran hasta el tamaño de partícula fina requerido.

El documento US 4.758.612 describe un cemento dental que contiene un vidrio de partículas de aluminosilicato y un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio de 1000 a 1.000.000, preferiblemente de 10.000 a 25.000. Los copolímeros de ácidos tales como ácido acrílico, ácido aconítico, ácido itacónico o ácido citracónico se han sugerido para usar en la invención.

El documento GB 1304987 describe cementos dentales basados en óxido de cinc que comprenden un componente de óxido de cinc y un copolímero acrílico soluble en agua con un peso molecular en el intervalo de 20.000 a 75.000.

El documento WO 2006/050829 describe el vidrio en forma de partículas usado en la presente invención-

Es el problema de la presente invención proporcionar una composición para endurecimiento que comprende un vidrio en forma de partículas y un copolímero ácido reactivo con el vidrio en forma de partículas en condiciones  
5 acuosas, en el que el copolímero ácido puede cualquiera de

(i) disolverse en agua para formar una disolución acuosa del copolímero ácido en concentración elevada que tiene elevada estabilidad durante el almacenamiento y se puede mezclar con facilidad con el polvo de vidrio en forma de partículas o con una premezcla del vidrio en forma de partículas y el copolímero seco (un ionómero de vidrio en  
10 polvo), o

(ii) secarse y mezclarse con un vidrio en forma de partículas para proporcionar un polvo de ionómero de vidrio y en el que la composición para endurecimiento destinada a ionómeros de vidrio fragua o se endurece para formar un ionómero de vidrio endurecido que proporciona propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los  
15 ionómeros de vidrio convencionales, en particular una resistencia flexural biaxial y una tenacidad a la fractura,  $K_{Ic}$  mejoradas.

Es un problema adicional de la presente invención proporcionar una disolución de copolímero ácido con el elevado peso molecular y concentración necesarios para que sea estable con el tiempo respecto al gelificado.  
20

Es un problema adicional de la presente invención proporcionar el uso de un vidrio que tenga una velocidad de reacción adecuada cuando se mezcla con una disolución de polímero ácido, de forma que permita tiempos de trabajado y fraguado adecuados cuando el grano se tritura hasta un tamaño de partícula fina.

25 Como rasgo deseable adicional, las composiciones para endurecimiento que, cuando endurecen, forman un ionómero de vidrio adecuado para uso dental, deberán ser opacas a los rayos x.

Resumen de la invención

30 La presente invención proporciona una composición para endurecimiento que comprende

(i) un vidrio en forma de partículas y

(ii) un copolímero ácido reactivo con el vidrio en forma de partículas en condiciones acuosas,  
35

**caracterizado porque**

dicho vidrio en forma de partículas comprende

40 a. 10-35% en peso de sílice

b. 10-35% en peso de alúmina

c. 3-30% en peso de óxido de cinc

45

d. 4-30% en peso de  $P_2O_5$

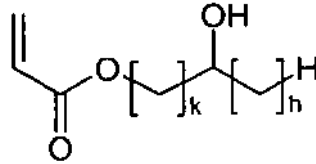
e. 3-25% en peso de flúor, y

50 dicho copolímero ácido tiene un peso molecular medio,  $M_w$ , de 50000 a 200000 y se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la copolimerización de una mezcla que contiene los siguientes ácidos, o derivados hidrolizables de los mismos

(1) ácido acrílico, y

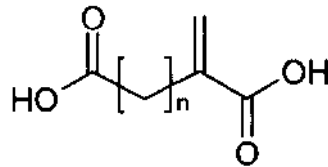
55

(2) un éster de ácido acrílico de la siguiente fórmula (I):



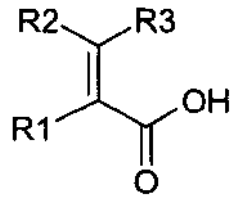
en la que k es un número entero de 1 a 5 y h es un número entero de 0 a (5 - k), y/o un compuesto de la siguiente fórmula (II):

5



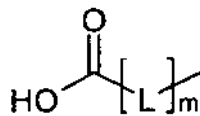
en la que n es un número entero de 1 a 3, y de manera opcional

10 (3) un compuesto de la siguiente fórmula (III):



en la que R1 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6, y R2 y R3 representan de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C1-6 o un resto de la siguiente fórmula (IV):

15



en la que m de forma independiente es un número entero de 0 a 3, y L es -CH2- o -CH=CH-;

20

con la condición de que al menos uno de R1, R2 o R3 no sea hidrógeno.

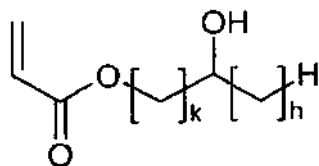
Además, la presente invención proporciona una disolución acuosa de polímero que comprende 10 a 65% en peso de un copolímero ácido que tiene un peso molecular medio, Mw, de 50000 a 200000 y que se puede obtener por

25

(1) ácido acrílico, y

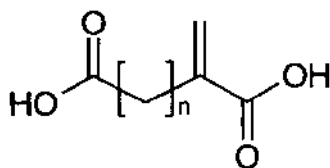
(2) un éster de ácido acrílico de la siguiente fórmula (I):

30



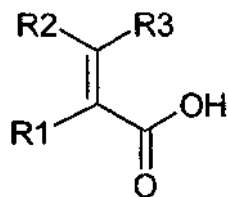
en la que k es un número entero de 1 a 5 y h es un número entero de 0 a (5 - k), y/o un compuesto de la siguiente fórmula (II):

5



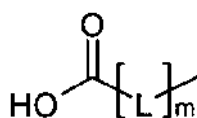
en la que n es un número entero de 1 a 3, y de manera opcional

10 (3) un compuesto de la siguiente fórmula (III):



en la que R1 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6, y R2 y R3 representan de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C1-6 o un resto de la siguiente fórmula (IV):

15



en la que m de forma independiente es un número entero de 0 a 3, y L es -CH<sub>2</sub>- o -CH=CH-;

20

con la condición de que al menos uno de R1, R2 o R3 no sea hidrógeno.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a una composición para endurecimiento. La composición para endurecimiento comprende un vidrio en forma de partículas y un copolímero ácido reactivo con el vidrio en forma de partículas en condiciones acuosas.

El vidrio en forma de partículas de la presente invención es un vidrio de aluminosilicato en forma de partículas que reacciona con la composición de vidrio. La composición comprende sílice, aluminio, cinc, fósforo y flúor y elementos esenciales. El sílice, el aluminio, el cinc y el fósforo están incluidos en la composición predominantemente como óxidos.

30

El vidrio en forma de partículas comprende

a. 10-35% en peso de sílice

b. 10-35% en peso de alúmina

5

c. 3-30% en peso de óxido de cinc

d. 4-30% en peso of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

10 e. 3-25% en peso de flúor,

Las propiedades de un ionómero de vidrio dependen de muchos factores, pero por lo general se puede observar una tendencia entre la composición del vidrio y las propiedades del ionómero de vidrio. Puesto que las tendencias no son necesariamente lineales y existen muchas interacciones, las tendencias no deberán extrapolarse demasiado a partir de puntos conocidos. Un cambio en la mayoría de los componentes del vidrio afecta al reticulado del vidrio, y por tanto la mayoría de cambios de composición afectan de alguna forma a la reactividad. Se han observado las siguientes tendencias en análisis de regresión múltiple del vidrio y las propiedades de los ionómeros de vidrio resultantes.

20 La sílice (calculada como SiO<sub>2</sub>) está comprendida en la composición de vidrio de acuerdo con la invención en una cantidad de 10 - 35% en peso. En una realización preferida, la sílice está comprendida en una cantidad de 20 - 25% en peso. Si la cantidad en la composición está por debajo del intervalo, la solubilidad y reactividad del vidrio puede ser demasiado alta, y el ionómero de vidrio resultante puede tener baja resistencia. Si la cantidad en la composición está por encima del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar, y el ionómero de vidrio resultante, de nuevo, tenderá a fraguar de forma demasiado rápida.

La alúmina (calculada como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) está comprendida en la composición de vidrio de acuerdo con la invención en una cantidad de 10 - 35% en peso. En una realización preferida, la sílice está comprendida en una cantidad de 20 - 25% en peso. Si la cantidad en la composición está por debajo del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar, y el vidrio ser demasiado reactivo. Si la cantidad en la composición está por encima del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar, y el ionómero de vidrio puede tener baja resistencia.

35 La relación en peso entre el silicio y la alúmina está preferiblemente en un intervalo de 1,2 a 0,8, más preferiblemente en un intervalo de 1,15 a 1,0, Si la relación en la composición está por debajo del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar, y el vidrio ser demasiado reactivo. Si la cantidad en la composición está por encima del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar, y la reactividad del vidrio ser muy elevada y difícil de regular.

45 El óxido de cinc (calculado como ZnO) está comprendido en la composición de vidrio usada de acuerdo con la invención en una cantidad de 3 - 30% en peso. En una realización preferida, el óxido de cinc está comprendido en una cantidad de 13 - 18% en peso. Si la cantidad en la composición está por debajo del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar y la velocidad de liberación de iones cinc desde el ionómero de vidrio disminuirá. Si la cantidad en la composición está por encima del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar, y el vidrio puede tender a fraguar de forma demasiado rápida.

50 El pentóxido de fósforo (calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) está comprendido en la composición de vidrio usada de acuerdo con la invención en una cantidad de 4 - 30% en peso. En una realización preferida, el óxido de cinc está comprendido en una cantidad de 14 - 18% en peso. Los átomos de fósforo pueden estar contenidos en la composición de forma de fosfato. Si la cantidad de pentóxido de fósforo en la composición está fuera de este intervalo, entonces el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado se pueden deteriorar.

55 El fluoruro está comprendido en la composición de vidrio de acuerdo con la invención en una cantidad de 3 - 25% en peso. En una realización preferida, el óxido de cinc está comprendido en una cantidad de 4 - 7% en peso. Si la cantidad en la composición está por debajo del intervalo, las propiedades del vidrio se pueden deteriorar. El vidrio puede volverse menos reactivo y la resistencia del ionómero de vidrio fabricado a partir del anterior se puede reducir. Si la cantidad en la composición está por encima del intervalo, las propiedades del vidrio se deterioran. El vidrio puede volverse muy reactivo y más difícil de utilizar en una formulación de ionómero de vidrio

Además de los elementos esenciales, la composición de vidrio en forma de partículas de la presente invención

puede comprender además 18 - 21% en peso de óxido de calcio más óxido de estroncio.

- La composición de vidrio en forma de partículas preferiblemente no contiene de manera esencial ningún óxido de metal alcalino. En particular, la composición de vidrio contiene como máximo un 2% en peso, preferiblemente como máximo un 1,5% en peso, de óxidos de metal alcalino,  $M_2O$ , en la que M es Li, Na, o K. En una realización preferida, el contenido en  $Na_2O$  en el vidrio en forma de partículas es inferior al 1% en peso. Si los metales alcalinos están presentes en la composición por encima de estos intervalos, el vidrio puede volverse más soluble y el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado de la correspondiente composición para endurecimiento se puede deteriorar.
- 10 La composición de vidrio preferiblemente no contiene ningún átomo de boro. En particular, la composición contiene como máximo un 2% en peso, preferiblemente como máximo un 1,5% en peso, de  $B_2O_3$ . Si el contenido de  $B_2O_3$  en la composición está por encima del intervalo, la estabilidad hidrolítica de una composición para endurecimiento correspondiente se puede ver deteriorada.
- 15 En una realización preferida, la composición de vidrio se caracteriza por una relación de peso entre el óxido de cinc y el  $P_2O_5$  de 2,0 a 0,2. Si la relación en peso está fuera de ese intervalo, el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado de la correspondiente composición para endurecimiento y/o las propiedades mecánicas de un ionómero de vidrio correspondientes se pueden deteriorar.
- 20 En otra realización preferida, la composición de vidrio se caracteriza por una relación de peso entre la suma de óxido de cinc y óxido de estroncio a sílice de 1,0 a 1,95, más preferiblemente de 1,25 a 1,6. Si la relación en peso está fuera de ese intervalo, el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado de la correspondiente composición para endurecimiento y/o las propiedades mecánicas de un ionómero de vidrio correspondientes se pueden deteriorar.
- 25 En otra realización preferida, la composición de vidrio se caracteriza por una relación de peso entre la suma de óxido de cinc y  $P_2O_5$  de 0,8 a 3,0, Si la relación en peso está fuera de ese intervalo, el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado de la correspondiente composición para endurecimiento y/o las propiedades mecánicas del correspondiente ionómero de vidrio se pueden deteriorar.
- 30 La composición de vidrio de aluminosilicato de la invención se puede preparar de acuerdo con cualquier procedimiento para preparar un vidrio dental. En particular, es posible preparar una mezcla de materiales de partida adecuados. De acuerdo con ello, la mezcla puede contener de forma típica sílice, óxido de aluminio, pentóxido de fósforo y una fuente de fluoruro adecuada tal como trifluoruro de aluminio o  $Na_3AlF_6$ . Opcionalmente, la mezcla puede contener carbonato de estroncio o calcio o los fluoruros correspondientes ( $CaF_2$  o  $SrF_2$ ). De forma ventajosa,
- 35 la mezcla se agita posteriormente para mezclar totalmente los componentes entre sí. Posteriormente, la mezcla se calienta a una velocidad adecuada de 50 a 300°C/min hasta una primera temperatura elevada de aproximadamente 600 a 800°C para dejar desgasificar y evacuar la humedad. Tras un plazo de tiempo adecuado a la temperatura elevada, la mezcla se calienta a una velocidad elevada de 50 a 300°C/min hasta una segunda temperatura elevada de aproximadamente 1300 a 1500°C y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 60 a 180 minutos,
- 40 a continuación la temperatura se aumenta a una velocidad adecuada de 50 a 300°C/min hasta una tercera temperatura elevada de 1400 a 1600°C y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 10 a 60 minutos. Tras retirar el crisol del horno, el vidrio fundido se vierte directamente en agua fría para obtener fragmentos de vidrio rotos.
- 45 A continuación, los fragmentos de vidrio rotos se trituran en un molino seco, por ejemplo un molino de bolas seco, para dar un polvo con un tamaño de partícula promedio en un intervalo menor de 100  $\mu m$ , preferiblemente menor de 10  $\mu m$ . Este polvo se puede moler adicionalmente, por ejemplo en suspensión acuosa, para dar polvo de vidrio con un tamaño de partícula promedio incluso inferior, de forma típica en el intervalo de 0,1 a 8  $\mu m$ . Preferiblemente, la carga de vidrio en forma de partículas tiene un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 0,1 a 100  $\mu m$ , más
- 50 preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 25  $\mu m$ , lo más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,5  $\mu m$ . Debido a la que la reactividad de las partículas de vidrio depende de su tamaño y área superficial, es importante que el tamaño de partícula promedio se controle de manera cuidadosa.
- Las mediciones de tamaño de partículas se pueden realizar por cualquier medio convencional tal como el
- 55 representado por el modelo S de Master Sizer de Malvern Particle.

La composición de vidrio usada de acuerdo con la invención se puede usar en la preparación de una composición para restauración dental.

La carga de vidrio en forma de partículas se incorpora a una composición para endurecimiento de acuerdo con la presente invención que comprende además un copolímero ácido reactivo con el vidrio en forma de partículas en condiciones acuosas.

- 5 El copolímero ácido usado en la composición para endurecimiento de la invención tiene un peso molecular medio,  $M_w$  de 50000 a 200000, preferiblemente entre 75000 y 150000, más preferiblemente entre 100000 y 130000, Alternativamente, el copolímero ácido usado en la composición para endurecimiento de la invención tiene un peso molecular medio,  $M_n$  de 5000 a 40000, preferiblemente entre 10000 y 30000, más preferiblemente entre 15000 y 25000, Si los pesos moleculares promedio,  $M_n$  y  $M_w$ , son demasiado bajos, el copolímero ácido no proporciona las
- 10 propiedades mecánicas requeridas por el ionómero de vidrio final. Si los pesos moleculares promedio  $M_n$  y  $M_w$ , son demasiado altos, la disolución de polímero y el polvo de ionómero de vidrio pueden resultar difíciles de mezclar porque la viscosidad de las disoluciones de polímero aumenta con el peso molecular.

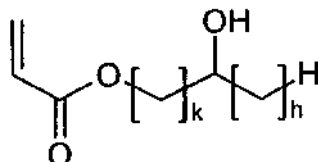
Los pesos moleculares promedio,  $M_n$  y  $M_w$ , y las distribuciones de copolímeros ácidos dados a conocer en el

15 presente documento, se determinaron mediante el procedimiento de análisis según cromatografía de exclusión de tamaños (CET) descrito más adelante a continuación y con más detalle en la parte Experimental 4. El procedimiento de análisis según CET descrito en el presente documento utiliza una disolución acuosa (11.88 g/l de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en agua desionizada) como eluyente (agente eluyente). La combinación de columnas que contienen el soporte sólido (gel de permeación) que se usa para el de análisis según CET comprende una precolumna (PSS Suprema, 10  $\mu\text{m}$ ,

20 30 A, DI 8 mm x 50 mm) y dos columnas adicionales (PSS Suprema, 10  $\mu\text{m}$ , 30 A y 1000 A, DI 8 mm x 300 mm). La inyección de 50  $\mu\text{l}$  de una muestra de copolímero ácido en una concentración de 3,0 g/l se llevó a cabo antes de la elución a 23°C con un caudal de 1,0 ml/min. Los copolímeros ácidos eluidos se detectaron mediante luz ultravioleta (UV) a 230 nm o mediante el uso de un refractómetro diferencial, de forma que se produzca un perfil de elución del análisis según CET como resultado de cada muestra. Se analizaron patrones de poliacrilato de sodio con la misma

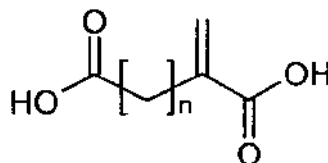
25 metodología para generar una curva de calibración de la combinación de columnas. Los pesos moleculares medios,  $M_n$  y  $M_w$ , y la distribución de pesos moleculares de las muestras de copolímeros ácidos se calcularon mediante integración por ordenador de sus resultados del perfil de elución, basándose en la curva de calibración del poliacrilato de sodio.

- 30 El copolímero ácido se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la copolimerización de una mezcla que contiene ácido acrílico, y un éster de ácido acrílico de (I)



- 35 en la que k es un número entero de 1 a 5 y h es un número entero de 0 a (5 - k).

El copolímero ácido se puede obtener de forma alternativa mediante un procedimiento que comprende la copolimerización de una mezcla que contiene ácido acrílico, un compuesto de (II)



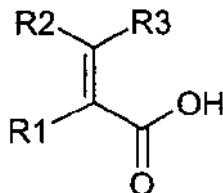
40

en la que n es un número entero de 1 a 3.

- El copolímero ácido se puede obtener de forma alternativa mediante un procedimiento que comprende la
- 45 copolimerización de una mezcla que contiene ácido acrílico, un éster de ácido acrílico de (I) y un compuesto de (II).



Las mezclas pueden contener opcionalmente además un compuesto de la siguiente fórmula (III):

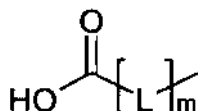


- 5 En la fórmula (III), R1 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6 lineal, ramificado o cíclico tal como metil-, etil-, propil-, isopropil-, n-butil-, (R)-sec-butil-, (S)-sec-butil-, sec-butil-, isobutil-, terc-butil-, n-pentil-, (R)-2-pentil-, (S)-2-pentil-, 2-pentil-, 3-pentil-, 2-metil-butil-, isopentil-, (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-, (R)-3-metil-2-pentil-, (S)-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-, (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 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)-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-, 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-, (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-, (1S,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1S,2S,3R)-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 ciclopentil-, (1R,2R)-3-metil ciclopentil-, (1R,2S)-3-metil ciclopentil-, (1S,2R)-3-metil ciclopentil-, (1S,2S)-3-metil ciclopentil-, 3-metil ciclopentil- o ciclohexil-.

- En la fórmula (III), R2 y R3 representan de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C1-6 lineal, ramificado o 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-, (R)-3-metil-2-pentil-, (S)-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-, (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-, (1 S,3R)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1S,3S)-2,2,3-trimetil ciclopropil-, 2,2,3-trimetil ciclopropil-, (1 R,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-, (1 R,2R)-2-etil-2-metil ciclopropil-, (1 R,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-, (1 S,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-, ciclobutil-, 1-metil ciclobutil-, (1 R,2R)-2-metil ciclobutil-, (1R,2S)-2-metil ciclobutil-, (1S,2R)-2-metil ciclobutil-, (1 S,2S)-2-metil ciclobutil-, 2-metil ciclobutil-, 3-metil ciclobutil-, 1-etil ciclobutil-, (1 R,2R)-2-etil ciclobutil-, (1R,2S)-2-etil ciclobutil-, (1S,2R)-2-etil ciclobutil-, (1S,2S)-2-etil ciclobutil-, 2-etil-1-metil ciclobutil-, 3-etil ciclobutil-, (1R,2R)-1,2-dimetil ciclobutil-, (1R,2S)-1,2-dimetil ciclobutil-, (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-, (1 R,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1 R,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-, (1S,2R,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, (1S,2S,3S)-2,3-dimetil ciclobutil-, 2,3-dimetil ciclobutil-, (1 R,2R)-2,4-dimetil ciclobutil-, (1 R,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 ciclopentil-, (1R,2R)-3-metil ciclopentil-, (1R,2S)-3-metil ciclopentil-, (1S,2R)-3-metil ciclopentil-, (1S,2S)-3-metil ciclopentil-, 3-metil ciclopentil- o ciclohexil-, o un resto de la siguiente fórmula (IV):

30



en la que m de forma independiente es un número entero de 0 a 3, y L es -CH<sub>2</sub>- o -CH=CH-. En un compuesto de fórmula (III), tal que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> no sea hidrógeno.

35

La mezcla también puede contener un monómero polimerizable que tenga un resto seleccionado de un grupo fosfonato o un grupo sulfonato.

Los ejemplos preferidos de compuestos de fórmula (I) incluyen, pero sin restricción, un éster del ácido 2-hidroxietil acrílico (monoacrilato de etilenglicol), éster del ácido (R)-2-hidroxipropil acrílico, éster del ácido (S)-2-hidroxipropil acrílico, éster del ácido 2-hidroxipropil acrílico, éster del ácido 3-hidroxipropil acrílico, éster del ácido (R)-2-hidroxibutil acrílico, éster del ácido (S)-2-hidroxibutil acrílico, éster del ácido 2-hidroxibutil acrílico, éster del ácido (R)-3-hidroxibutil acrílico, éster del ácido (S)-3-hidroxibutil acrílico, éster del ácido 3-hidroxibutil acrílico, éster del ácido 4-hidroxibutil acrílico, éster del ácido (R)-2-hidroxipentil acrílico, éster del ácido (S)-2-hidroxipentil acrílico, éster del ácido 2-hidroxipentil acrílico, éster del ácido (R)-3-hidroxipentil acrílico, éster del ácido (S)-3-hidroxipentil acrílico, éster del ácido (R)-4-hidroxipentil acrílico, éster del ácido (S)-4-hidroxipentil acrílico, éster del ácido 4-hidroxipentil acrílico, éster del ácido 5-hidroxipentil acrílico, éster del ácido (R)-2-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (S)-2-hidroxihexil acrílico, éster del ácido 2-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (R)-3-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (S)-3-hidroxihexil acrílico, éster del ácido 3-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (R)-4-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (S)-4-hidroxihexil acrílico, éster del ácido 4-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (R)-5-hidroxihexil acrílico, éster del ácido (S)-5-hidroxihexil acrílico, éster del ácido 5-hidroxihexil acrílico o éster del ácido 6-hidroxihexil acrílico, tanto de forma unitaria como combinada.

Los ejemplos preferidos de los compuestos de fórmula (II) incluyen, pero no están restringidos a, ácido itacónico (también conocido como ácido 2-metilenbutanoico), ácido 2-metileno pentanodioco o ácido 2-metileno hexanodioco,

55

tanto de forma unitaria como combinada.

Los ejemplos preferidos de un compuesto de la fórmula (III) incluyen, pero no están restringidos a ácido cis-aconítico, ácido transaconítico, ácido angélico, ácido cis-citraconico, ácido trans-citraconico, ácido cis-crotónico, ácido trans-crotónico, ácido fumárico, ácido cis-glutaconico, ácido trans-glutaconico, ácido maleico, ácido cis-mesaconico, ácido trans-mesaconico, ácido metacrílico, ácido cis, cis-mucónico, ácido cis,trans-mucónico, ácido trans,trans-mucónico, ácido tíglico, ácido vinil fosfónico, vinil fosfonato (donde el fosfonato puede estar presente como la sal de sodio o de potasio), ácido vinil sulfónico o vinil sulfonato (donde el sulfonato puede estar presente como la sal de sodio o de potasio), tanto de forma unitaria como combinada.

10

Los más preferidos son los copolímeros ácidos que se pueden obtener mediante un procedimiento que comprende la copolimerización de una mezcla que contiene ácido acrílico e itaconico como los monómeros.

En una realización preferida, Los componentes que constituyen la composición a polimerizar en el copolímero ácido se caracterizan por una relación en peso de ácido acrílico / itaconico entre 99 / 1 y 80 / 20, más preferiblemente en una relación de entre 98 / 2 y 85 / 15. Si la relación en peso es demasiado baja, el copolímero ácido resultante no se puede formar dentro del intervalo de pesos moleculares promedios divulgados por la invención, o la disolución de poliácido formada disolviendo el copolímero ácido resultante en agua no se puede producir en las concentraciones necesarias para la invención según se ha descrito. Si la relación en peso es demasiado elevada (es decir, se utiliza un polímero de ácido acrílico), la disolución formada mediante disolución del polímero de ácido resultante en agua no sea físicamente estable y puede gelificar con el tiempo.

En una realización preferida, los copolímeros ácidos de la invención pueden formarse de manera alternativa en un procedimiento en dos etapas, mediante el cual los monómeros adecuados se copolimerizan en primer lugar para formar un precursor de copolímero ácido que a continuación se hidroliza para formar los copolímeros ácidos de la presente invención.

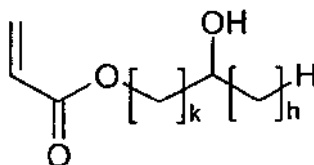
A modo de ejemplo, se puede utilizar el anhídrido de ácido acrílico como el derivado hidrolizable de ácido acrílico y se puede utilizar el anhídrido de ácido itaconico hidrolizable. Tras la copolimerización de estos monómeros, se forma el correspondiente copolímero anhídrido que, tras la hidrólisis posterior, constituye un copolímero mixto de ácido acrílico - itaconico, de acuerdo con la invención.

En el ejemplo anterior, ambos componentes monoméricos ácidos están "enmascarados" como los anhídridos, pero también se forman precursores de copolímero ácido que son susceptibles a la hidrólisis cuando un mínimo de uno de los componentes monoméricos queda "enmascarado" como el anhídrido. Además, cualquier monómero que produzca ácido acrílico o un ácido alquenoico tras la hidrólisis se puede utilizar en el procedimiento de dos etapas para conformar el copolímero ácido, siempre que el precursor de copolímero ácido esté compuesto por:

(1) ácido acrílico, y

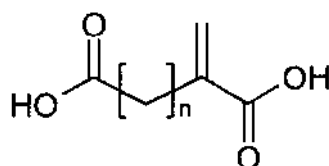
40

(2) un éster de ácido acrílico de la siguiente fórmula (I):



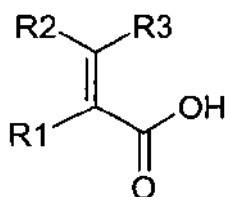
45 en la que k es un número entero de 1 a 5 y h es un número entero de a (5 - k), y/o

un compuesto de la siguiente fórmula (II):

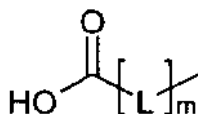


en la que n es un número entero de 1 a 3, y de manera opcional

5 (3) un compuesto de la siguiente fórmula (III):



en la que R1 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6, y R2 y R3 representan de forma independiente hidrógeno, un  
10 grupo alquilo C1-6 o un resto de la siguiente fórmula (IV):



en la que m es, de forma independiente, un número entero de 0 a 3, y L es -CH<sub>2</sub>- o -CH=CH-;

15

con la condición de que al menos uno de R1, R2 o R3 no sea hidrógeno, (como se ha definido anteriormente), en la que al menos uno de (i) ácido acrílico, o (ii) un compuesto de la fórmula (I) o un compuesto de la fórmula (II), o (iii) un compuesto de la fórmula (III) está sustituido por uno o más derivados hidrolizables.

20 Los derivados hidrolizables de ácido acrílico se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción, acrilonitrilo, acrilamida, anhídrido de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico [tales como los compuestos de la fórmula (I)] y una mezcla de ácido carboxílico - anhídrido de ácido acrílico (tal como ácido acético - anhídrido de ácido acrílico), tanto de forma unitaria como combinada.

25 Los derivados hidrolizables de un compuesto de la fórmula (I) del precursor de copolímero ácido se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción, derivados con el hidroxilo protegido. Los ejemplos seleccionados de los mismos incluye, pero sin restricción, ácido tríflico, diéster de ácido acrílico de etilenglicol y los trialkylsilyl éteres del éster del ácido 2-hidroxietilacrílico, que se puede utilizar tanto de forma unitaria como combinada. Los precursores de los copolímeros ácidos formados de forma simple a partir de derivados hidrolizables

30 de un compuesto de la fórmula (I) y ácido acrílico (o derivados hidrolizables del mismo), solamente darán como resultado los copolímeros ácidos de la presente invención si el resto del éster del ácido hidroxialquilacrílico permanece intacto tras la hidrólisis. Esta condición no deberá cumplirse para aquellos precursores de copolímeros que se formen a partir de mezclas conformadas a partir de los compuestos (II) o (III) además de los dos componentes anteriores.

35

Los derivados hidrolizables de un compuesto de la fórmula (II) del precursor de copolímero ácido se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción, derivados de anhídrido, anhídrido mixto, amida y nitrilo. Los derivados son de ácido itacónico, ácido 2-metilenopentanedioico o ácido 2-metileno hexanodioico, y también se pueden usar tanto de forma unitaria como combinada. Los ejemplos seleccionados de los mismos incluyen, pero no

40 se han restringido a anhídrido del ácido itacónico, amida del ácido itacónico y ácido acético - anhídrido del ácido itacónico, que se puede utilizar tanto de forma unitaria como combinada.

- Los derivados hidrolizables del componente opcional (III) del precursor de copolímero ácido del componente opcional se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción, derivados de anhídrido, anhídrido mixto, amida y nitrilo. Los derivados son ácido cis-acetabólico, ácido trans-acetabólico, ácido angélico, ácido cis-citracónico, ácido trans-citracónico, ácido cis-crotónico, ácido trans-crotónico, ácido fumárico, ácido cis-glutacónico, ácido trans-glutacónico, ácido maleico, ácido cis-mesacónico, ácido trans-mesacónico, ácido metacrílico, ácido cis,cis-mucónico, ácido cis,trans-mucónico, ácido trans,trans-mucónico, ácido tíglico, tanto de forma unitaria como combinada.
- 10 Lo más preferido son precursores de copolímeros ácidos que se forman polimerizando (i) anhídrido de ácido acrílico y anhídrido de ácido itacónico, o (ii) acrilonitrilo y anhídrido de ácido itacónico, o (iii) ácido acrílico y de ácido itacónico. Estos precursores de copolímeros ácidos constituyen los copolímeros ácidos de la presente invención tras la hidrólisis.
- 15 En una realización preferida, los componentes que constituyen la composición a polimerizar en el precursor de copolímero ácido se caracterizan por una relación en peso de derivado hidrolizable de ácido acrílico / derivado hidrolizable de ácido itacónico entre 99 / 1 y 80 / 20, más preferiblemente en una relación de entre 98 / 2 y 85 / 15. Si la relación en peso es demasiado baja, el copolímero ácido generado tras la hidrólisis no se puede formar dentro del intervalo de pesos moleculares promedios divulgados por la invención, o no pueden formar disoluciones en las concentraciones necesarias para la invención tal como se ha divulgado. Si la relación en peso es demasiado alta (es decir, se usa un polímero de un derivado hidrolizable de ácido acrílico), la disolución formada disolviendo el polímero ácido generado tras la hidrólisis en agua no es físicamente estable y puede gelificar con el tiempo.

El procedimiento por el cual los copolímeros ácidos y/o precursores de copolímeros ácidos se pueden obtener implica la copolimerización de una mezcla, preferiblemente mediante polimerización de radicales libres en masa, en disolución, en una emulsión, o interfacialmente. La polimerización se puede llevar a cabo como crecimiento de cadena o polimerización por etapas en procedimientos discontinuos o semicontinuos (emulsión continua o alimentación de monómero). En general, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas entre 0 y 110°C bajo atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno o argón, para excluir el oxígeno del sistema. La polimerización también se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de aditivos que pueden incluir, pero sin restricción, un emulsionante, un iniciador, un catalizador, un modificador o luz, o una combinación de los mismos.

Los disolventes utilizados en la polimerización se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción agua, acetona, metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, benceno, tolueno, xileno, tetracloruro de carbono, cloroformo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dietil éter, hexano, ciclohexano, acetato de etilo, acetato de butilo, metil etil cetona o metil isobutil cetona, tanto de forma unitaria como combinada.

El emulsionante, cuando se utiliza, se puede seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción de (i) emulsionantes aniónicos tales como sales de sodio, potasio o amonio de ácidos grasos y ácidos sulfónicos, (ii) emulsionantes no iónicos tales como alcoholes grados etoxilados y alquil fenoles, y (iii) emulsionantes catiónicos, tanto de forma unitaria como combinada.

El iniciador se puede seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción (i) peroxocompuestos solubles tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, metil etil cetona, hidropéroxido de metilo, peróxido de di-terc-butilo, ácido peracético, persulfato de potasio, persulfato de amonio y persulfatos de alquilo, (ii) azocompuestos solubles tales como 2,2'-azobis (isobutironitrilo), y (iii) sulfato de hierro(II), bisulfato de sodio, tiosulfato de sodio y sulfoxilado de sodio formaldehído tanto de forma unitaria como combinada. La polimerización también se puede iniciar mediante luz a longitudes de ondas inferiores a 360 nm o con radiación gamma.

El catalizador se puede seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción cloruro de hierro(II), bromuro de hierro(II), sulfato de hierro(II) y acetato de hierro (II), tanto de forma unitaria como combinada.

El modificador se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción (i) compuestos que contienen halógeno tal como tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, bromoformo, cloroformo, bromuro de bencilo y bromotriclorometano, (ii) tioles tal como butiltiol y dodeciltiol, y (iii) alcoholes ramificados tales 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 and 3,3-dimetil-butanol, tanto de forma unitaria como combinada.

5 El procedimiento mediante el cual se obtienen los copolímeros ácidos puede incluir opcionalmente la eliminación de calor para controlar la cinética de la polimerización y/o eliminación de monómeros residuales del copolímero después de finalizar la polimerización. La eliminación de los monómeros puede incluir, pero sin restricción, los procedimientos de (i) eliminación térmica, si es necesario con aplicación de presión reducida y/o la adición de agentes antiespumantes, o (ii) eliminación continua por aplicación de un vacío a la dispersión de polímero y soplado de vapor sobre el anterior.  
10

En el caso de copolímeros ácidos que se forman en un procedimiento en dos etapas mediante un precursor de copolímero ácido, se requiere una etapa de hidrólisis adicional. La hidrólisis del precursor del copolímero ácido se puede llevar a cabo en agua o en sistemas disolventes mixtos que incluyen, pero no están limitados a, agua y tetrahidrofurano, agua y metanol, agua y etanol, agua e isopropanol, y agua y butanol. Las disoluciones acuosas pueden contener una sal inorgánica que incluye, pero sin restricción, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio e hidróxido de amonio.  
15

Los copolímeros ácidos obtenidos de acuerdo con la presente invención se pueden emplear como materiales de revestimiento, adhesivos, agentes para el tratamiento de fibras y sustancias impregnantes para proporcionar productos que tengan las propiedades físicas y químicas deseables. En particular, los copolímeros ácidos se utilizan en la formación de composiciones para endurecimientos de acuerdo con la presente invención.  
20

El procedimiento para producir una composición para endurecimiento que se puede endurecer para formar un ionómero de vidrio reticulado comprende la reacción del vidrio en forma de partículas con el copolímero ácido en presencia de agua.  
25

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para preparar una composición para endurecimiento comprende las siguientes etapas:  
30

(a) proporcionar un componente que contiene un copolímero ácido;

(b) proporcionar un componente que contiene un vidrio en forma de partículas;

35 (c) mezclar los componentes de las etapas (a) y (b) en presencia de agua para preparar una composición para endurecimiento.

Las composiciones para endurecimientos para formar un ionómero de vidrio se pueden proporcionar como envases en dos partes, una parte que comprende una disolución acuosa del copolímero ácido (y opcionalmente, el retardador de fraguado y/o pigmento) y la otra parte que comprende el vidrio en forma de partículas, de forma que cuando los envases se combinan, se forma una composición para endurecimiento de acuerdo con la invención.  
40

En una realización preferida, se puede formar alternativamente una mezcla seca o premezcla (también conocida como ionómero de vidrio que fragua en agua) a partir de vidrio en forma de partículas y el copolímero ácido en forma anhidra (preferiblemente como polvo), preferiblemente en la que dicho vidrio en forma de partículas se proporciona mezclado con dicho copolímero ácido en forma anhidra. Esta forma anhidra (formada, por ejemplo, por criodesecado de cada componente antes del mezclado) requiere la posterior adición de agua para formar una composición que posteriormente endurece para formar un ionómero de vidrio. En este caso, pueden estar presentes retardadores del fraguado y/o pigmentos en la mezcla seca o en el agua. Además, la estabilidad del polímero en disolución, por tanto, no es importante, pero el intervalo de pesos moleculares optimizado del copolímero ácido y de la composición del vidrio en forma de partículas, según se reivindica en la presente invención, siguen siendo ventajosos.  
45  
50

En una alternativa adicional, una parte que comprende una disolución acuosa del copolímero ácido (y, opcionalmente, retardadores del fraguado y/o pigmentos) y la otra parte que comprende una mezcla seca de vidrio en forma de partículas y copolímero ácido se pueden proporcionar para conformar una composición formadora de cemento. En este caso, los retardadores del fraguado y/o pigmentos pueden estar presentes en la mezcla seca o en la disolución acuosa del copolímero ácido.  
55

En una realización preferida, el mezclado de los sistemas de polvo y líquido anteriormente descritos se puede llevar

a cabo a mano. Sin embargo, el mezclado no se restringe a procedimientos manuales, sino que también se puede llevar a cabo de manera mecánica.

Cada uno de los sistemas de polvo y líquido anteriormente descritos se pueden envasar por separado antes de mezclarse en una composición para endurecimiento poco antes del uso. Sin embargo, los componentes de la composición para endurecimiento se pueden combinar en un envase y, en una realización preferida, la composición para endurecimiento se mezcla y se suministra en una cápsula. La cápsula puede ser una cápsula normalizada para administrar una composición para endurecimientos, tal como las que se utilizan en las industrias dental y médica.

10 En una realización preferida, el copolímero ácido, cuando se ha predisoluelto en agua para formar una disolución acuosa, tiene una concentración del copolímero ácido de 10 a 65% en peso. Las concentraciones de copolímero ácido superiores al 65% en peso son difíciles de conseguir debido a la solubilidad inherente de los copolímeros ácidos en agua. Si, sin embargo, se utilizan concentraciones inferiores al 10% en peso de copolímero ácido, el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado de una composición para endurecimiento y/o las propiedades mecánicas del correspondiente ionómero de vidrio se verán deterioradas.

La relación en peso de polímero ácido al vidrio en forma de partículas es de forma adecuada de 0,1 : 1 a 0,5 : 1, preferiblemente 0,2 : 1 a 0,4 : 1; y la relación en peso de agua a vidrio es preferiblemente 0,4 : 1 a 0,1 : 1. En una realización preferida, el copolímero ácido en forma anhidra representa de 0 a 25% en peso, más preferiblemente 8 a 20 15% en peso, de la composición para endurecimiento. Si la cantidad de copolímero ácido usado en la composición para endurecimiento está fuera de ese intervalo, el tiempo de fraguado de una composición para endurecimiento y/o las propiedades mecánicas del correspondiente cemento de ionómero se pueden deteriorar.

La reacción del poliácido y el vidrio se puede llevar a cabo preferiblemente en presencia de un retardador de fraguado. El retardador de fraguado puede estar presente en cantidades suficientes para modificar el tiempo de trabajo (esto es, el tiempo transcurrido desde el principio de la mezcla de copolímero ácido, vidrio en forma de partículas y agua, hasta el tiempo en que la mezcla se vuelve pastosa y no trabajable) y/o el tiempo de fraguado de la mezcla, según sea necesario. Los ejemplos de retardadores del fraguado que se pueden utilizar, tanto de forma unitaria como combinada, en la siguiente invención incluyen agentes quelantes tales como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido melítico, ácido tricarbálico o derivados de los mismos que comprenden al menos un grupo hidroxilo, agentes quelantes de metal multivalente tales como beta-dicetonas, incluyendo acetil acetato, o ácido etilendiaminotetraacético.

En una realización preferida, el ácido tartárico se emplea como retardador del fraguado, preferiblemente en forma de disolución acuosa de 0 a 12% en peso. Alternativamente, el ácido tartárico se emplea como retardador del fraguado en forma anhidra, preferiblemente como componente de una premezcla, en la que la concentración de dicho retardador en el polvo es de 0 a 5% en peso. Si el ácido tartárico se utiliza en forma de disolución acuosa en concentraciones superiores al 12% en peso o en una premezcla en concentraciones superiores al 5% en peso, el tiempo de fraguado de la mezcla aumentará en tal medida que la composición para endurecimiento no tendrá uso práctico.

Las composiciones para endurecimiento de la presente invención se pueden amasar o mezclar con pigmentos, agentes bacteriostáticos o agentes antibióticos, cargas, o resinas naturales o sintéticas, tanto de forma unitaria como combinada.

45 En una realización preferida, la composición para endurecimiento comprende un pigmento o pigmentos. Los pigmentos orgánicos e inorgánicos adecuados se pueden seleccionar de una lista que incluye, pero sin restricción, óxido de titanio, óxido de hierro, Hansa Yellow, amarillo de cromo, azul de ftalocianina y negro de humo, pigmentos resistentes a la humedad tales como arcilla, talco, carbonato, sílice en polvo y gel de sílice, así como dispersiones de pigmentos preparadas de forma que se puedan dispersar con facilidad en las disoluciones de copolímero. Estos pigmentos se añaden para colorear los materiales a revestir. Dichos pigmentos pueden estar presentes en la composición para endurecimiento en cantidades de hasta un 2% en peso.

Los agentes bacteriostáticos o antibióticos se pueden añadir al polvo de cemento en cantidades menores, según se desee, para proporcionar actividad antibacteriana o anticariogénica durante el uso, especialmente cuando se usa como material para restauración dental. Los ejemplos de agentes bacteriostáticos o antibióticos adecuados incluyen, pero sin restricción, clorhexadina, fenoles clorados, fenoles, sales de amina cuaternaria, iones plata, iones cobre o plata coloidal, tanto de forma unitaria como combinada.

Las cargas se pueden añadir a la composición para endurecimiento en cantidades menores, según se desee, para proporcionar un material compuesto de ionómero de vidrio. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen, pero sin restricción, nanopartículas, copos, bigotes, partículas con forma de pesa, partículas esféricas, aglomerados, unidades tejidas y unidades cosidas, tanto de forma unitaria como combinada. Las cargas adecuadas comprenden además cargas inertes de incluyen, pero sin restricción, vidrios, asbestos, plásticos, cerámicas y metales, tanto de forma unitaria como combinada.

Las resinas o polímeros se pueden añadir a la composición para endurecimiento en cantidades menores, según se desee, para proporcionar un material compuesto de ionómero de vidrio. Los ejemplos de resinas o polímeros adecuados incluyen, pero sin restricción, resinas naturales o polímeros naturales tales como celulosa, pectina, quitina, lignina, colágeno, látex, caucho, o; resinas sintéticas o polímeros sintéticos tales como cauchos sintéticos, cauchos de nitrilo o resinas de poliamida, tanto de forma unitaria como combinada.

La composición para endurecimiento de la presente invención, cuando endurece, proporciona un ionómero de vidrio con propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia flexural biaxial, tenacidad a la fractura, y resistencia a la compresión. En una realización preferida, la composición para endurecimiento de la invención, cuando fragua, tiene una tenacidad a la fractura,  $K_{Ic}$ , cuando se mide según se describe en los Ejemplos, preferiblemente, superior a  $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , más preferiblemente, superior a  $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , lo más preferiblemente, superior a  $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , y/o una resistencia flexural biaxial mayor de 45 MPa, preferiblemente mayor de 60 MPa, más preferiblemente mayor de 65 MPa.

Se prefiere adicionalmente que la composición para endurecimiento, cuando fragua, tenga una opacidad para los rayos X equivalente a al menos 1,5 mm de aluminio/mm de ionómero de vidrio endurecido, preferiblemente al menos 2,0 mm Al/mm.

Dichas propiedades vuelven la composición para endurecimiento adecuada para su uso en una variedad de campos. En una realización preferida, la composición para endurecimiento es adecuada para uso dental. La composición para endurecimiento se puede aplicar en restauración dental como cemento ionómero dental adecuado, por ejemplo, para el empaste u obturación de cavidades o fisuras dentales, las reconstrucciones de dientes, la construcción de núcleos o como masilla para puentes dentales. Además del uso dental tradicional, las composiciones para endurecimiento de la presente invención también se pueden aplicar en odontología preventiva como, por ejemplo, sellador de picaduras y fisuras, y como rellenos de lesiones cervicales.

Los usos de las composiciones para endurecimiento de la presente invención no se limitan a la odontología, sino que también son adecuadas para su uso en disciplinas médicas. Por ejemplo, las composiciones para endurecimiento son adecuadas para su uso en cirugía, especialmente en cirugía ortopédica, en la que puede ayudar al refraguado de material óseo fracturado, y en composiciones para fabricar lechadas.

La composición para endurecimiento se puede aplicar a un diente u otra superficie por cualquier medio conveniente. En general, el material mezclado se toma con una espátulita y se presiona en el interior de una cavidad o sobre una superficie. Otro procedimiento habitual de uso es aplicar directamente el material en el interior de una cavidad o sobre una superficie a partir de una jeringa, cápsula u otro dispositivo manual dental adecuado tal como una pistola manual, más específicamente una pistola dental. Además del uso de presión para la aplicación de la composición para endurecimiento a la cavidad o superficie, también se pueden aplicar vibraciones mecánicas o mediante ultrasonidos.

La composición para endurecimiento, así aplicada, se puede conformar a continuación con la forma deseada por cualquier medio conveniente. En general, la gama de herramientas disponibles para el dentista o técnico dental para el llenado de cavidades, aplicación de masillas, y procedimientos de reconstrucción dental relacionados será suficiente para la conformación del ionómero de vidrio.

Para que la invención se entienda bien, se proporcionan los siguientes ejemplos solamente de forma ilustrativa. En los ejemplos, todos los porcentajes son en peso salvo que se indique otra cosa.

## 55 Parte experimental

### 1. Formación del vidrio en forma de partículas

Los vidrios con las composiciones proporcionadas en la siguiente tabla bien se obtuvieron a partir de Fuentes



comerciales, o se fundieron en un horno eléctrico de 1400 a 1500°C. El procedimiento para fundir un vidrio (Ejemplo 1) se proporciona a continuación, y el resto de vidrios que no se pueden obtener comercialmente se realizaron de forma análoga con los ingredientes adecuados.

**5 Ejemplo 1**

Los siguientes materiales se añadieron juntos. Sílice (25,8 partes), óxido de aluminio (23,4 partes), óxido de cinc (25,0 partes), pentóxido de fósforo (16,4 partes), y fluoruro de calcio (20,4 partes). La mezcla se introdujo en un frasco de vidrio y se volteó durante una hora para mezclar completamente los componentes entre sí. A continuación, la mezcla se transfirió a un crisol de óxido de aluminio y se calentó a una velocidad de 200°C/min a 700°C para desgasificar y pérdida de humedad. Después de diez minutos a 700°C, la mezcla se calentó de 200°C/min a 1400°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 120 minutos, a continuación la temperatura se aumentó de 200°C/min a 1500°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 30 minutos. El horno a continuación se abrió, se extrajo el crisol, y el vidrio fundido se vertió directamente en agua fría para proporcionar fragmentos de vidrio troceado.

Composición de los vidrios a los que se hace referencia, % en peso

Elemento	Vidrio de Zn	Vidrio de Ca G338	Vidrio de Sr G200
SiO <sub>2</sub>	21 - 23	27,8	32,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23 - 25	31,3	24,6
Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15 - 17	7,0	4,8
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		< 2 ppm	< 2 ppm
PbO		< 50 ppm	< 50 ppm
total de metales pesados	<0,3		

**2. Reducción en el tamaño de partícula del vidrio en forma de partículas**

El vidrio, tanto fundido como anteriormente u obtenido comercialmente, se trituró en primer lugar si es necesario en un molino de bolas seco para dar un polvo con un tamaño de partícula promedio, D50, bajo aproximadamente 100 µm. Este polvo se molturó adicionalmente en una suspensión de agua para dar un polvo de vidrio en forma de partículas con un tamaño de partícula promedio, D50, de aproximadamente 3 µm. Una parte de este vidrio en forma de partículas se molturó adicionalmente para dar un polvo de vidrio con un tamaño de partícula promedio, D50, de aproximadamente 1 µm. Las mediciones de tamaño de partículas se realizaron en un equipo Master Sizer de Malvern Particle modelo S. Puesto que la reactividad de las partículas de vidrio depende de su tamaño y área superficial, es importante que el tamaño de partículas se controle cuidadosamente.

**3. Formación del copolímero ácido**

Los copolímeros ácidos con las composiciones y pesos moleculares descritos en el presente documento se obtuvieron bien de fuentes comerciales, o bien se formaron por copolimerización del ácido acrílico con un monómero o monómeros y/o aditivos seleccionados, en las relaciones especificadas, a temperatura ambiente. La temperatura ambiente se refiere a 23 ± 1 °C con una humedad de 50 ± 10%. Las viscosidades de las disoluciones resultantes (y las de los líquidos ionómeros vítreos descritos a continuación) se midieron en un viscosímetro Bohlin CS 50 y se notificaron en unidades de Pa.s a 23°C. Los procedimientos utilizados para copolimerizar dichas mezclas se

presentan en los Ejemplo 2 a 13, y el resto de copolímeros ácidos que no se pueden obtener comercialmente se fabricaron de una forma análoga con los ingredientes adecuados.

5 Ejemplo 2 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 2 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 96,5 ml de ácido acrílico, 125 ml de agua desionizada, 3,78 g de ácido itacónico y 20 ml de isopropanol y una disolución de 1,19 g de persulfato de potasio en 75 ml de agua se añadieron simultáneamente durante un periodo de 1 h a 95°C a una disolución agitada de 1,92 g de persulfato de potasio en 400 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 213 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los  
10 siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 54000 g/mol y  $M_n$  de 9500 g/mol.

Ejemplo 3 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 3 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 306 ml de ácido acrílico, 600 ml de agua desionizada, 1,27 g de persulfato de potasio, 17,90 g de ácido itacónico y 44 ml de isopropanol se añadieron continuamente durante un periodo de 2 h a  
15 95 °C a una disolución agitada de 1,27 g de persulfato de potasio en 190 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 450 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 120000 g/mol y  $M_n$  de 18000 g/mol.

20 Ejemplo 4 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 3 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 160 ml de ácido acrílico, 300 ml de agua desionizada, 0,62 g de persulfato de potasio, 8,95 g de ácido itacónico y 47,4 ml de isopropanol se añadieron continuamente durante un periodo de 2 h a 95 °C a una disolución agitada de 0,62 g de persulfato de potasio en 95 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 240 ml de agua a  
25 presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 99000 g/mol y  $M_n$  de 17000 g/mol.

Ejemplo 5 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 3 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 84 ml de ácido acrílico, 20 ml de agua desionizada, 394 mg de AIBN, 4,68 g de  
30 ácido itacónico y 1,80 g de ácido mercaptosuccínico se añadió continuamente durante un periodo de 1 h a 95°C con agitación a 110 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 28 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 53000 g/mol y  $M_n$  de 13000 g/mol.

35 Ejemplo 6 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 5 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 149,5 ml de ácido acrílico, 300 ml de agua desionizada, 0,62 g de persulfato de potasio, 14,92 g de ácido itacónico y 22 ml de isopropanol se añadieron continuamente durante un periodo de 2 h a 95 °C a una disolución agitada de 0,62 g de persulfato de potasio en 95 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 217 ml de agua a  
40 presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 120000 g/mol y  $M_n$  de 16000 g/mol.

Ejemplo 7 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 7 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 146,4 ml de ácido acrílico, 300 ml de agua desionizada, 0,62 g de persulfato de  
45 potasio, 20,89 g de ácido itacónico y 22 ml de isopropanol se añadieron continuamente durante un periodo de 2 h a 95 °C a una disolución agitada de 0,62 g de persulfato de potasio en 95 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 214 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 150000 g/mol y  $M_n$  de 21000 g/mol.  
50

Ejemplo 8 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 10 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 142 ml de ácido acrílico, 300 ml de agua desionizada, 0,62 g de persulfato de potasio, 29,84 g de ácido itacónico y 22 ml de isopropanol se añadieron continuamente durante un periodo de 2 h a  
55 95 °C a una disolución agitada de 0,62 g de persulfato de potasio en 95 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 210 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 140000 g/mol y  $M_n$  de 19000 g/mol.

Ejemplo 9 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 10 %) En una

atmósfera inerte, una mezcla de 88,9 ml de ácido acrílico, 125 ml de agua desionizada, 18,9 g de ácido itacónico y 20 ml de isopropanol y una mezcla de 1,23 g de ácido azobis(4-cianoaléxico), 18 ml de agua y 57 ml de etanol se añadieron simultáneamente durante un periodo de 1,5 h a 95 °C a una disolución agitada de 1,23 g de ácido azobis(4-cianoaléxico) en 250 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 3 h más para completar la reacción, antes de eliminar 280 ml de agua, el etanol y el isopropanol a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 66000 g/mol y  $M_n$  de 8000 g/mol.

10 Ejemplo 10 (copolímero de ácido acrílico - ácido itacónico con una porción de ácido itacónico al 12 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 138,5 ml de ácido acrílico, 300 ml de agua desionizada, 0,62 g de persulfato de potasio, 25,81 g de ácido itacónico y 22 ml de isopropanol se añadieron continuamente durante un periodo de 2 h a 95 °C a una disolución agitada de 0,62 g de persulfato de potasio en 95 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 210 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 170000 g/mol y  $M_n$  de 23000 g/mol.

20 Ejemplo 11 (copolímero de ácido acrílico - ácido 2-hidroxietilacrílico con una porción de ácido 2-hidroxietilacrílico al 3 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 48 ml de ácido acrílico, 63 ml de agua desionizada, 2,53 g de ácido 2-hidroxietilacrílico y 10 ml de isopropanol y una disolución de 0,59 g de persulfato de potasio en 38 ml de agua se añadieron simultáneamente durante un periodo de 1 h a 95°C a una disolución agitada de 0,59 g de persulfato de potasio en 200 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 320 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 70000 g/mol y  $M_n$  de 9000 g/mol.

25 Ejemplo 12 (copolímero de ácido acrílico - ácido 2-hidroxietilacrílico con una porción de ácido 2-hidroxietilacrílico al 10 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 44,5 ml de ácido acrílico, 63 ml de agua desionizada, 8,44 g de ácido 2-hidroxietilacrílico y 10 ml de isopropanol y una disolución de 0,59 g de persulfato de potasio en 38 ml de agua se añadieron simultáneamente durante un periodo de 1 h a 95°C a una disolución agitada de 0,59 g de persulfato de potasio en 200 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 320 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 69000 g/mol y  $M_n$  de 9500 g/mol.

35 Ejemplo 13 (copolímero de ácido acrílico - ácido 2-hidroxietilacrílico con una porción de ácido 2-hidroxietilacrílico al 15 %) En una atmósfera inerte, una mezcla de 42 ml de ácido acrílico, 163 ml de agua desionizada, 12,65 g de ácido 2-hidroxietilacrílico y 10 ml de isopropanol y una disolución de 0,59 g de persulfato de potasio en 38 ml de agua se añadieron simultáneamente durante un periodo de 1 h a 95°C a una disolución agitada de 0,59 g de persulfato de potasio en 200 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar 320 ml de agua a presión reducida. Se encontró que el poliácido resultante tenía los siguientes pesos moleculares promedio,  $M_w$  de 67000 g/mol y  $M_n$  de 8000 g/mol.

40 Determinación de los pesos moleculares promedio,  $M_n$  y  $M_w$ , de los copolímeros ácidos

Los pesos moleculares promedio,  $M_n$  y  $M_w$ , y las distribuciones de pesos moleculares de los copolímeros ácidos descritos en el presente documento se determinaron mediante el procedimiento de análisis por cromatografía de exclusión de tamaños (CET) descrito a continuación.  $M_n$  se refiere al peso molecular promedio en número y  $M_w$  se refiere al peso molecular promedio en peso. Todos los pesos moleculares promedio,  $M_n$  y  $M_w$ , se notifican como valores de g/mol.

50 a. Condiciones de análisis:

Eluyente: 11,88 g/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en agua desionizada

Precolumna: PSS Suprema, 10 m, 30 A, DI 8 mm x 50 mm

55 Columnas: PSS Suprema, 10 m, 30 A, DI 8 mm x 300 mm PSS Suprema, 10 m, 1000 A, DI 8 mm x 300 mm

Bomba: Bomba Agilent 1100 HPLC

Caudal: 1,0 ml/min

Sistema de inyección: Automuestreador Agilent 1100 con un volumen de inyección de 50 l

Concentración de la muestra: 3,0 g/l Temperatura: 23 °C

5

Detectores Agilent 1100 UV a 230 nm Difractómetro diferencial Agilent 1100

Análisis PSS-WinGPC Unity Versión 7.2

10 b. Preparación de la muestra:

Las muestras de copolímeros ácidos se pesaron exactamente, se mezclaron con un volumen definido de 11,88 g/ de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> en agua desionizada y se disolvieron a temperatura ambiente. Las muestras de copolímeros ácidos se disolvieron completamente después de un corto periodo de tiempo, solamente. Las disoluciones de muestra de los copolímeros ácidos se filtraron a través de un filtro desechable de 1,0 m y se inyectaron 50 l para el análisis mediante CET. El análisis mediante CET proporcionó los resultados del perfil de elución para cada muestra.

15

c. Calibración y análisis:

20 Se realizó en primer lugar una curva de calibración para la combinación de columnas por análisis mediante CET usando patrones PAA de poliácido de sodio. Los pesos moleculares promedio, M<sub>n</sub> y M<sub>w</sub>, y las distribuciones de pesos moleculares de los copolímeros ácidos se calcularon mediante integración por ordenador de los resultados del perfil de elución obtenido en la etapa 2, basándose en la curva de calibración de poliácido de sodio PAA.

25 5. Formación de disoluciones acuosas de copolímeros (líquidos ionómeros vítreos)

Los copolímeros ácidos se disolvieron en agua para formar disoluciones acuosas de copolímeros ácidos para su uso en la formación de composiciones para endurecimiento. También se produjeron disoluciones de copolímeros ácidos acuosos que comprenden adicionalmente un retardador del fraguado, y a partir de ahora en el presente documento se denominan como líquidos ionómeros vítreos. Las composiciones y procedimientos utilizados para la formación de dichas disoluciones (líquidos ionómeros vítreos) se presentan en los Ejemplos 14 a 19.

30

Ejemplo 14 Se añadió ácido tartárico (0,75 g) a 14,44 g de la disolución acuosa de poliácido del Ejemplo 4. La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente antes de eliminar 0,19 g de agua a presión reducida. El líquido ionómero vítreo resultante tuvo un contenido en poliácido del 41 % en peso y un contenido en ácido tartárico del 5 % en peso.

35

Ejemplo 15 Se añadieron ácido tartárico (2,40 g) y agua (12,82 g) a 14,78 g de la disolución acuosa del poliácido del Ejemplo 4, y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente para dar un líquido ionómero vítreo con un contenido en poliácido del 21 % en peso y un contenido en ácido tartárico del 8 % en peso.

40

Ejemplo 16 Se añadieron ácido tartárico (2,40 g) y agua (10,00 g) a 17,60 g de la disolución acuosa del poliácido del Ejemplo 4, y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente para dar un líquido ionómero vítreo con un contenido en poliácido del 25 % en peso y un contenido en ácido tartárico del 8 % en peso.

45

Ejemplo 17 Se añadieron ácido tartárico (1,20 g) y agua (0,58 g) a 18,22 g de la disolución acuosa del poliácido del Ejemplo 6, y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente para dar un líquido ionómero vítreo con un contenido en poliácido del 40 % en peso y un contenido en ácido tartárico del 6 % en peso.

Ejemplo 18 Se añadieron ácido tartárico (1,20 g) y agua (0,54 g) a 18,26 g de la disolución acuosa del poliácido del Ejemplo 7, y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente para dar un líquido ionómero vítreo con un contenido en poliácido del 40 % en peso y un contenido en ácido tartárico del 6 % en peso.

50

Ejemplo 19 Se añadieron ácido tartárico (1,20 g) y agua (0,28 g) a 18,52 g de la disolución acuosa del poliácido del Ejemplo 8, y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente para dar un líquido ionómero vítreo con un contenido en poliácido del 40 % en peso y un contenido en ácido tartárico del 6 % en peso.

55

6. Formación del copolímero ácido anhidro

Los copolímeros ácidos se pueden obtener en forma anhidra, según se necesite para la formación de premezclas anhidras que comprenden copolímero ácido y vidrio en forma de partículas. En los Ejemplos 20 y 21 se presentan dos ejemplos de copolímeros ácidos anhidros

5 Ejemplo 20 En una atmósfera inerte, una mezcla de 305 ml de ácido acrílico, 600 ml de agua desionizada, 1,55 g de persulfato de potasio, 17,90 g de ácido itacónico y 56 ml de isopropanol se añadieron de forma continua durante un periodo de 2 h a 95 °C a una disolución agitada de 1,55 g de persulfato de potasio en 190 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar aproximadamente 200 ml de agua a presión reducida. Esta disolución de poliácido se presecó a 120 °C durante 48 h  
10 para dar el poliácido sólido, que se trituró hasta un D50 de 33m y finalmente se secó a alto vacío a 90°C durante 24 h.

Ejemplo 21 En una atmósfera inerte, una mezcla de 305 ml de ácido acrílico, 600 ml de agua desionizada, 1,18 g de persulfato de potasio, 17,90 g de ácido itacónico y 35 ml de isopropanol se añadieron de forma continua durante un  
15 periodo de 2 h a 95 °C a una disolución agitada de 1,18 g de persulfato de potasio en 190 ml de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 2 h más para completar la reacción, antes de eliminar aproximadamente 200 ml de agua a presión reducida. Esta disolución de poliácido se presecó a 120 °C durante 21 h para dar el poliácido sólido, que se trituró hasta un D50 de 35m y finalmente se secó a alto vacío a 90°C durante 24 h.

20

#### 7. Formación de la composición para endurecimiento

Las composiciones para endurecimiento con las composiciones dadas en la tabla se formaron mezclando vidrio en forma de partículas con copolímeros ácidos, en las relaciones especificadas, a 23 °C. Las composiciones se pueden  
25 mezclar por cualquier medio conveniente, por ejemplo (i) a mano mediante una pala (u otra superficie de mezclado) y espátula, o mediante un mortero con su mano, o (ii) mecánicamente, por ejemplo mediante una cápsula y un vibrador o un vibrador ultrasónico, o mediante un dispositivo de mezclado mecánico. Los procedimientos utilizados para la formación de dichas composiciones para endurecimiento se presentan en los Ejemplo 22 y 23.

30 Ejemplo 22 El vidrio en polvo con un tamaño medio de partícula de 3m (86,64 partes) se mezcló con copolímeros ácidos (anhidro) secos de cualquiera de los Ejemplos 20 o 21 (12,27 partes) junto con ácido tartárico finamente triturado (1,09 partes). Los componentes se voltearon conjuntamente en un frasco de vidrio durante una hora para conseguir una mezcla homogénea. Esta mezcla pulverulenta se transformó en una composición para endurecimiento combinando tres partes en peso del polvo con una parte en peso de una disolución al 40 % de  
35 copolímeros ácido en agua a 23 °C.

Ejemplo 23 El polvo de vidrio (1,65 partes en peso) se combinó a 23°C con 1 parte en peso de una disolución acuosa que contenía un 40% en peso de copolímero ácido y un 12 % en peso de ácido tartárico, y los dos se combinaron mediante espátula hasta conseguir una pasta homogénea.

40

Para cada procedimiento de ensayo, el tiempo de trabajo (t.t.) se tomó como el tiempo transcurrido desde el inicio del mezclado del copolímero ácido, vidrio en forma de partículas y agua, hasta el momento en que la mezcla se volvió de tipo caucho y no trabajable. El tiempo de trabajo se notifica en unidades de minutos. El tiempo de fraguado (t.f.) se determinó según la norma ISO 9917-1:2003 y se notificó en unidades de minutos.

45

#### 8. Ionómeros de vidrio endurecidos

Los ionómeros de vidrio endurecidos formados tras el fraguado (endurecimiento) de las composiciones para endurecimiento divulgadas en los Ejemplos 22 y 23, anteriormente, se examinaron con respecto a las propiedades  
50 mecánicas de cada material. En general, las muestras se almacenaron a 37°C y con una humedad > 95% durante una hora inmediatamente después de su preparación, y a continuación se almacenaron en agua a 37°C durante 23 horas más, antes del análisis. Específicamente, se midieron para cada material la resistencia a la compresión, tenacidad a la fractura  $K_{Ic}$ , y/o resistencia flexural biaxial. Las propiedades físicas de los ionómeros de vidrio endurecidos se determinaron de acuerdo con la norma ISO 9917-1:2003.

55

La resistencia a la compresión, r.a., se determinó de acuerdo con la norma ISO 9917-1:2003 y se notificó en unidades de MPa.

La tenacidad a la fractura  $K_{Ic}$ , se midió a temperatura ambiente de acuerdo con un procedimiento de la bibliografía

mediante la máquina de determinación de macrodureza DIA-TESTOR 7521 (Wolpert). Tras aplicar una carga al espécimen, la carga se mantuvo constante durante 30 s. En una serie de mediciones, la carga varió desde aproximadamente 9,8 N (1 kilopondio) a 2425,5 N (250 kilopondios). Se analizaron al menos dos ensayos por espécimen (un mínimo de 12 para cada material) para determinar la semilongitud de la impresión diagonal y el tamaño de las grietas radiales (grietas Palmqvist), que son valores fundamentales para el cálculo del factor de intensidad de tensión  $K_I$ . El tamaño de las impresiones y la longitud de las grietas Palmqvist se midieron mediante microscopio óptico, La tenacidad a la fractura  $K_{Ic}$ , se calculó mediante una ecuación normalizada y se notificó en unidades de  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . La totalidad de los detalles del procedimiento se han proporcionado en (i) K. Niihara, R. Morena, D. P. H. 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, y en (ii) M. T. Laugier, New formula for indentation toughness in ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 355.

Los valores de resistencia flexural biaxial se midieron en discos de 20 cm de diámetro y 1 mm de espesor, con un soporte anular en forma de cuchilla de 15 mm de diámetro y un diámetro de peine de 3 mm. Los valores de resistencia se determinaron mediante una máquina de ensayo universal Zwick y se notificaron en MPa. El procedimiento se ha descrito, por ejemplo, en la norma ASTM F 394, y por Williams, Billington y Pearson en Dental Materials 2002, julio, 18 (5), 376 a 379.

La opacidad a los rayos X se determinó de acuerdo con la norma ISO 9917-1:2003. La opacidad a los rayos X se midió en las muestras de ionómero de vidrio endurecido y se expresó en unidades de mm de aluminio equivalente a 1,0 mm de ionómero de vidrio endurecido.

## 9. Resultados y discusión

El resultado de los experimentos realizados se discute a continuación con referencia a los resultados presentados en las Tablas 1 a 5.

Se ha descubierto que mediante el uso de una combinación de un vidrio en forma de partículas especialmente desarrollado y de un copolímero ácido especialmente desarrollado con una composición e intervalo de pesos moleculares específicos, la resistencia flexural biaxial del ionómero de vidrio resultante se puede aumentar por encima de 70 MPa. Como se demuestra en las siguientes tablas, este aumento de casi el 80% sobre los materiales ionómeros de vidrio anteriormente conocidos solamente es posible mediante el uso del vidrio optimizado junto con las composiciones de polímero. Además, la tenacidad a la fractura,  $K_{Ic}$ , del ionómero de vidrio resultante se puede aumentar hasta  $1,30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

En las Tablas 1, 2 y 5, la relación p/l se refiere al cociente entre polvo y líquido en peso.

En las Tablas 1, 2, y 3, los tipos de vidrio de Zn, Sr, y Ca se refieren a las composiciones siguientes, en las que el vidrio designado como Zn es el vidrio de la invención, y los designados como Ca y Sr son con vidrios convencionales utilizados durante muchos años en formulaciones comerciales de ionómero de vidrio. La formulación de ionómero de vidrio de la presente invención también puede comprender componentes que actúen como retardadores, aceleradores de la reacción, o pigmentación, como es habitual en este tipo de formulaciones.

Se ha demostrado que, en combinación con el vidrio de la presente invención, la resistencia flexural biaxial del ionómero de vidrio resultante se puede aumentar incrementando uno o ambos de la concentración y el peso molecular del ácido. Por ejemplo, en la Tabla 1, los pares experimentales 2 - 3 y 5 - 6 ilustran que cambiar la concentración de ácido tartárico no tuvo efecto sobre la resistencia flexural biaxial, pero que un aumento en la concentración de ácido del 30% al 35% conduce a un aumento en la resistencia de 34 MPa a 41 MPa. Los experimentos con número 19 y 20 ilustran que un aumento en el peso molecular también proporciona aproximadamente un aumento en la resistencia flexural biaxial.

Los experimentos con número 1 a 8 de la Tabla 1 utilizan un 100% de poli(ácido acrílico) con concentraciones entre 30% y 35% y un peso molecular de aproximadamente 50000, y alcanzan una resistencia flexural biaxial entre aproximadamente 34 MPa y 49,5 MPa. Se ha observado de la Tabla 3 que estas disoluciones de polímero son estables durante hasta 15 meses de edad. En contraste, una disolución pura de poli(ácido acrílico) con una concentración de 40% no es estable y gelifica después de nueve meses. Los expertos en la técnica saben que un aumento en el peso molecular del poliácido aumenta también su tendencia a la gelificación. De esta forma, siempre que se usa un polímero con ácido acrílico al 100%, no es posible aumentar la concentración de ácido o el peso molecular adicionalmente para aumentar la resistencia flexural biaxial debido a que la disolución de poliácido

resultante no es físicamente estable y gelifica con el tiempo.

Se sabe de la técnica anterior (Wilson y col. J. Dent. Res, 1975, 54 (6), 1173) que la adición de cantidades pequeñas de un comonomero al polímero puede disminuir en gran medida la tendencia de una disolución de polímero a gelificar. Los datos de la Tabla 3 muestran que añadiendo solamente un 1 % de ácido itacónico como comonomero permite producir una disolución estable con una concentración de 49% y un peso molecular medio de 72000. El aumento de la cantidad de comonomero de ácido itacónico al 10% permite preparar una disolución estable con una concentración de 50% y un peso molecular medio de 122000.

- 10 Los experimentos con número 29 y 31 muestran que la resistencia flexural biaxial aumenta a medida que se incrementa el peso molecular medio del copolímero ácido, mientras que los experimentos con número 31 y 32 demuestran que la resistencia flexural biaxial aumenta a medida que disminuye el tamaño medio del vidrio en forma de partículas, mientras que los experimentos con número 32 y 33 ilustran de nuevo el aumento en la resistencia flexural biaxial con el aumento en el peso molecular medio. Los experimentos comparativos con números del 34 al 15 37 ilustran que los elevados valores de resistencia flexural biaxial solamente son posibles con el vidrio de la presente invención; los vidrios convencionales son demasiado rápidos cuando se molturan al bajo tamaño posible con el vidrio de esta invención, y cuando se usan con un tamaño de partícula promedio más grande proporcionan valores de resistencia menores. Finalmente, los experimentos comparativos con números del 38 al 40 muestran que la resistencia flexural biaxial del ionómero de vidrio de la presente invención es mayor que la de los ionómeros de 20 vidrio típicos disponibles de manera comercial.

Tabla 1 Resultados usando vidrio Zn en forma de partículas con poli(ácido acrílico) y copolímero de acrílico- ácido itacónico (peso molecular medio, Mw, 50000)

Exp. nº	Tipo de vidrio	D50 del vidrio (µm)	Relación p/l	Poliácido (%)	Relación AA/IA	Conc. TAA (%)	t.t. (min)	t.f. (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	1,85	35,0	100/0	12,00	1,75	2,67	41,63
7	Zn	2,8	2,40	35,0	100/0	12,00	2,67	3,33	42,51
8	Zn	3,0	2,40	35,0	100/0	12,00			49,50
9	Zn	2,0	2,2	50,0	98/2	0,00	2,33	5,50	59,71
10	Zn	1,0	1,8	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	2,0	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
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

25

Tabla 2 Resultados usando vidrios de Zn, Sr, y Ca y copolímeros ácidos con diferentes relaciones de acrílico/ácido

## ES 2 429 902 T3

itaconico y pesos moleculares medios (contenido en copolímero del 40% en peso)

Exp. nº	Tipo de vidrio	D50 del vidrio (µm)	Relación p/l	Relación AA/IA	Mw promedio (g/mol)	Conc. TAA (%)	t.t. (min)	t.f. (min)	Res. flex. biaxial (MPa)	r.c. (MPa)
19	Zn	3	2,2		42000				48	
20	Zn	3	2,2		68000				68	
21	Zn	3	2,2	95/5	79000	6	2,19	2,55	66	224
22	Sr	2,9	2,2	95/5	79000	6	1,58	1,81	51	205
	Zn	1,7	2,2	95/5	79000		1,92	2,75	60	234
23	Zn	3	2,2	90/10	122000	6	1,92	2,39	60	231
24	Sr	2,9	2,2	90/10	122000	6	1,44	1,92	50	197
25	Zn	1,7	2	90/10	122000	6	2,72	3,33	65	232
26	Zn	1,7	2,2		42000		1,36	2,78	58	207
27	Zn	1,7	2,2		68000		2,11	4,28	56	208
28	Zn	1,7	2,2	90/10	122000	6	2,25	2,92	71	240
29	Zn	1,7	2,2	97/3	128000	6	1,63	2,78	73	238
30	Zn	1,7	2,2	97/3	137000	6	1,83	2,67	70	223
31	Zn	1,7	2,2	97/3	99000	6	1,78	2,61	68	235
32	Zn	3	2,2	97/3	99000	6	1,47	2,28	59	221
33	Zn	3	2,2	93/7	150100	6	1,97	2,22	62	229
34	Sr	1,7	2,2	93/7	150100	6	#	#	-	-
35	Ca	1,7	2,2	93/7	150100	6	#	#	-	-
36	Sr	2,9	2,2	93/7	150100	6	1,61	2,5	52	209
37	Ca	5,5	2,2	93/7	150100	6	1,77	2,44	56	182
	Producto comercial CF								45	200
38	Producto comercial KME								58	224
39	Producto comercial FGP								49	215
40	Producto comercial IM								53	202

# demasiado rápido para medir



Tabla 3 Viscosidad y estabilidad de varios polímeros/concentraciones

Relación acrílico/ácido itacónico	Concentración (% en peso)	M <sub>w</sub> promedio (g/mol)	Viscosidad (Pa.s a 23°C)	Estabilidad
100/0	35	53000	0,80	Estable después de 15 meses
100/0	45	53000	nd	Gelificado después de 9 meses
100/0	50	53000	8,50	Gelificado después de 9 meses
100/0	55	53000	n.d	Gelificado después de 1 mes
99/1	49	72000	12,95	Estable después de 24 meses
98/2	50	60000	7,05	Estable después de 24 meses
97/3	43	43000	2,60	Estable después de 12 meses
97/3	44	56000	3,75	Estable después de 12 meses 12 meses
93/7	50	53000	5,88	Estable después de 23 meses 23 meses
90/10	51	52000	4,3	Estable después de 25 meses
90/10	49	52000	2,45	Estable después de 24 meses
90/10	50	122000	14,73	Estable después de 24 meses
90/10	49	128000	9,83	Estable después de 24 meses
85/15	51	43000	3,75	Estable después de 23 meses

Tabla 4 Radioopacidades relativas

5

Tipo de vidrio	Opacidad a rayos x (mm de aluminio equivalente a 1 mm del ionómero de vidrio endurecido)	Mayor resistencia flexural biaxial obtenida (MPa)	Tenacidad a la fractura, K <sub>ic</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Zn	2,2	73	1,30
Sr	2,3	52	
Ca	0,5	56	
Producto comercial KME			0,50
Producto comercial IFM			0,53
Producto comercial FGP			0,40

Naturalmente, variaciones en la presentación del material de ionómero de vidrio son posibles sin separarse del alcance de la presente invención. En los experimentos con número 50 a 55 de la Tabla 5, el copolímero ácido se seca, tritura hasta un tamaño medio de partícula de 16 μm (D50 del polímero seco) y se mezcla con el vidrio en forma de partículas, que tiene un tamaño medio (D50 del vidrio) que se muestra. Los experimentos con número 53 y 54 demuestran que una resistencia flexural biaxial elevada superior a 70 MPa sigue siendo posible mediante el uso del vidrio en forma de partículas y el copolímero ácido de la presente invención.

15

Tabla 5

Composición líquida: 23% en peso de copolímero ácido, 8% en peso de TAA Peso molecular medio, $M_w$ : 120000 D50 del polímero seco: 16 $\mu\text{m}$							
Exp. n°.	D50 del vidrio ( $\mu\text{m}$ )	Polímero en polvo (% en peso)	Relación p/l	T.t. (min.)	T.f. (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

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición para endurecimiento que comprende

5 (i) un vidrio en forma de partículas y

(ii) un copolímero ácido reactivo con el vidrio en forma de partículas en condiciones acuosas,

**caracterizado porque**

10

dicho vidrio en forma de partículas comprende

a. 10-35% en peso de sílice

15

b. 10-35% en peso de alúmina

c. 3-30% en peso de óxido de cinc

20

d. 4-30% en peso de  $P_2O_5$

25

e. 3-25% en peso de fluoruro, y

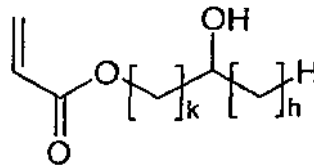
dicho copolímero ácido tiene un peso molecular promedio,  $M_w$ , de 50.000 a 200.000 y se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la copolimerización de una mezcla que contiene los siguientes ácidos o derivados

25

(1) ácido acrílico, y

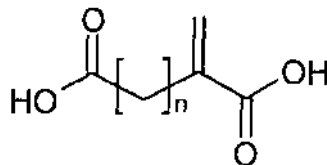
(2) un éster de ácido acrílico de la siguiente fórmula (I):

30



en la que k es un número entero de 1 a 5 y h es un número entero de 0 a (5 - k), y/o un compuesto de la siguiente fórmula (II):

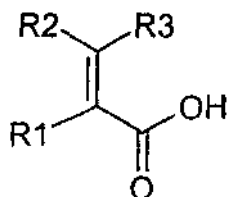
35



en la que n es un número entero de 1 a 3, y de manera opcional

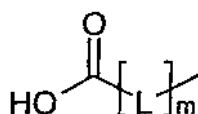
40

(3) un compuesto de la siguiente fórmula (III):



en la que R1 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6, y R2 y R3 representan de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C1-6 o un resto de la siguiente fórmula (IV):

5



en la que m de forma independiente es un número entero de 0 a 3, y L es -CH<sub>2</sub>- o -CH=CH-; con la condición de que al menos uno de R1, R2 o R3 no sea hidrógeno.

10

2. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho vidrio en forma de partículas comprende

a. 20 - 25% en peso de sílice

15

b. 20 - 25% en peso de alúmina

c. 18 - 21 % en peso de CaO más SrO

20

d. 13 - 18% en peso de óxido de cinc

e. 14 - 18% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

25

f. 4 - 7% en peso de fluoruro,

y en la que el contenido en Na<sub>2</sub>O es inferior al 1% en peso

3. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tamaño de partículas promedio del vidrio en forma de partículas está en el intervalo de 0,1 a 100 μm.

30

4. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tamaño de partículas promedio del vidrio en forma de partículas está en el intervalo de 0,5 a 25 μm.

5. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tamaño de partículas promedio del vidrio en forma de partículas está en el intervalo de 1 a 3,5 μm.

35

6. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho copolímero ácido es un copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico.

7. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copolímero ácido tiene una relación ácido acrílico/ácido itacónico entre 99 / 1 y 80 / 20, y un peso molecular promedio, Mw, entre 50000 y 200000.

8. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copolímero ácido tiene una relación ácido acrílico/ácido itacónico entre 99 / 1 y 80 / 20, y un peso molecular promedio, Mw, entre 75000 y 150000.

45

9. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copolímero ácido tiene una relación ácido acrílico/ácido itacónico entre 98 / 2 y 85 / 15, y un peso molecular promedio,  $M_w$ , entre 100000 y 130000.
- 5 10. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copolímero ácido tiene una relación ácido acrílico/ácido itacónico entre 99 / 1 and 80 / 20, y un peso molecular promedio,  $M_n$ , entre 5000 y 40000.
- 10 11. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copolímero ácido tiene una relación ácido acrílico/ácido itacónico entre 99 / 1 y 80 / 20, y un peso molecular promedio,  $M_n$ , entre 10000 y 30000.
12. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho copolímero ácido  
15 tiene una relación ácido acrílico/ácido itacónico entre 98 / 2 y 85 / 15, y un peso molecular promedio,  $M_n$ , entre 15000 y 25000.
13. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un retardador del fraguado.
- 20 14. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en la que dicho retardador del fraguado es ácido tartárico.
15. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la concentración de  
25 dicho copolímero ácido en agua es de 10 a 65% en peso.
16. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la concentración de dicho retardador en agua es de 0 a 12% en peso.
- 30 17. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la concentración de dicho retardador en el polvo es de 0 a 5% en peso.
18. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso de la suma de óxido de cinc y fluoruro a  $P_2O_5$  en el vidrio es de 0,8 a 3,0.
- 35 19. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso de la suma de óxido de estroncio y óxido de cinc a sílice es de 1,0 a 1,95.
20. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso de la  
40 suma de óxido de estroncio y óxido de cinc a sílice es de 1,25 a 1,6.
21. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en la que dicho copolímero ácido en forma anhidra representa de 0 a 25% en peso de la composición.
- 45 22. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en la que dicho copolímero ácido en forma anhidra representa de 8 a 15% en peso de la composición.
23. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho vidrio en forma de partículas se proporciona mezclado con dicho copolímero ácido en forma anhidra.
- 50 24. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que cuando fragua tiene una opacidad a los rayos x equivalente a al menos 1,5 mm de aluminio por 1,0 mm de ionómero de vidrio endurecido.
25. Una composición para endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un  
55 pigmento o pigmentos.
26. Una composición para endurecimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 25, en la que el copolímero es un copolímero de un monómero ácido polimerizable que tiene un resto seleccionado entre un grupo fosfonato o un grupo sulfonato.

27. Una composición para endurecimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 26, que, cuando fragua, tiene una tenacidad a la fractura  $K_{Ic}$ , medida como se ha descrito en el texto, superior a  $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y/o una resistencia flexural biaxial de 45 MPa.
- 5
28. Una composición para endurecimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 26, que, cuando fragua, tiene una tenacidad a la fractura  $K_{Ic}$ , medida como se ha descrito en el texto, superior a  $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y/o una resistencia flexural biaxial de 45 MPa.
- 10
29. Una composición para endurecimiento de acuerdo con las reivindicaciones 27 o 28, en la que dicha composición se mezcla y suministra en una cápsula.
30. Una composición para endurecimiento de acuerdo con las reivindicaciones 27 o 28, en la que dicha composición se suministra como un polvo y el sistema líquido se puede mezclar a mano.
- 15
31. Una composición para endurecimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 30, para uso dental.