

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.749

REQUERENTE: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., alemã, industri
al, em D-5090 Leverkusen, Bayerwerk -Alema
nha

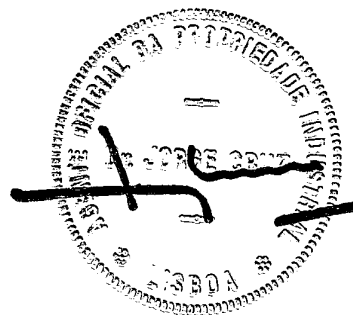
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIMEROS
INTUMESCIVEIS, EM FORMA DE PEROLAS, CONTEN
DO AGENTES DE ENCHIMENTO"

INVENTORES: WOLFGANG PODSZUN; JENS WINKEL; MICHAEL
MULLER

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

REPUBLICA FEDERAL ALEMÃ, em 15 de FEVEREIRO DE 1990, sob
o No.P 40 04 678.8

96.749



BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

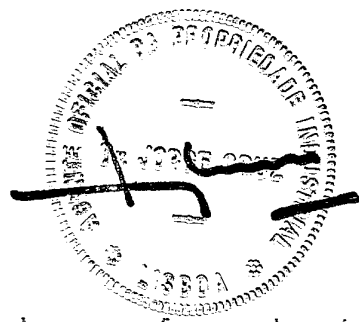
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS INTUMESCÍVEIS, EM FORMA DE PÉROLAS, CONTENDO AGENTES DE ENCHIMENTO"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

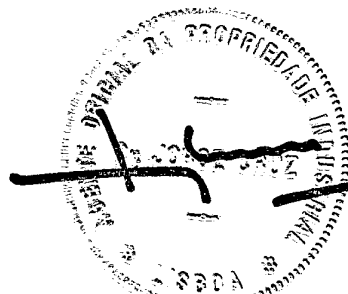
Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de polímeros intumescíveis, em forma de pérolas, contendo agentes de enchimento, bem como à sua utilização em material dental polimerizável. O material dental polimerizável, contendo um polímero, em forma de pérola, de ligação cruzada, é introduzido, até encher, no dente e aí deixado concretar. O polímero em forma de pérola tem um diâmetro médio de partículas de 2 a 100 μm , um teor em agentes de enchimento inorgânicos de 10 a 50%, em peso, e um grau de intumescimento de 50 a 2000%, medido em THF, e é sintetizado a partir de: A: 10 a 78%, em peso, de (met)acrilato de $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo; B: 5 a 10%, em peso, de (met)-acrilato de $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -alquilo; C: 1 a 30%, em peso, de agente de ligação cruzada; D: 10 a 75%, em peso, de um agente de enchimento inorgânico; e E: 0 a 30%, em peso, de pelo menos um outro monômero etilenicamente insaturado.



- 2 -

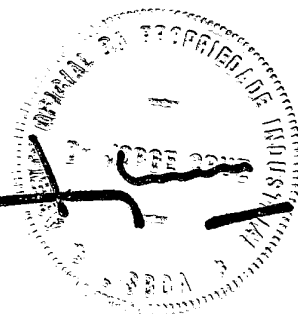
O polímero de ligação cruzada, em forma de pérola, é novo, tem uma consistência sólida, é armazenável e é especialmente útil para o enchimento de dentes na área bucal.



O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de polímeros intumescíveis, em forma de pérolas, contendo agentes de enchimento, bem como à sua utilização em material dental polimerizável. É conhecido, por exemplo, a partir da US 4.396.377, o processo de se utilizar polímeros intumescíveis, de ligação cruzada, em forma de pérolas, à base de ésteres de ácido metacrílico, em materiais dentais, em particular para a preparação de dentes artificiais e próteses. Como estes polímeros em forma de pérolas não são reforçados por agentes de enchimento inorgânicos, os materiais preparados com eles apresentam resistências mecânicas que são demasiado limitadas para algumas áreas de utilização como, por exemplo, material de enchimento para dentes.

Polímeros de ligação cruzada, em forma de pérolas, contendo agentes de enchimento são descritos na DE-OS (Memória Descritiva Publicada Alemã) 284.936 e DE-OS (Memória Descritiva Publicada Alemã) 3.201.109. Estes polímeros em forma de pérolas são extraordinariamente adequados para utilização como componentes de materiais de enchimento dental. Quando se misturam com ligantes monoméricos, obtêm-se preparações pastosas que têm boas propriedades de processamento, e podem ser convertidas, por concreção, em materiais com elevada transparência e elevada resistência mecânica (DE-OS (Memória Descritiva Publicada Alemã) 2.850.917). Os polímeros em forma de pérolas contendo agentes de enchimento conhecidos não são intumescíveis ou são-no em muito pequena escala pelos monómeros dos materiais polimerizáveis dentais.

Para utilização como material de enchimento de dentes na área bucal, as preparações pastosas polimerizáveis tendo uma consistência sólida são particularmente vantajosas, dado poderem



ser processadas de acordo com a técnica de acondicionamento e poderem ser facilmente moldadas.

As preparações polimerizáveis tendo uma consistência sólida podem apenas ser preparadas com dificuldade, a nível industrial, porque, devido à elevada temperatura de misturação, condutividade de baixa temperatura e baixa taxa de difusão de oxigénio, pode ocorrer durante o processo de preparação uma indesejável e prematura polimerização da preparação.

A prematura polimerização pode na realidade ser influenciada, dentro de determinados parâmetros, por condições limitativas industriais, tais como dimensão da fornada, geometria do aparelho de misturação, eficácia da misturação e controlo da temperatura, mas uma solução fundamental do problema não é possível desta maneira.

Um dos objectivos em que se baseia o presente invento é, portanto, apresentar um componente para materiais dentais, em particular para materiais de enchimento de dentes, que torne possível ou facilite a produção de preparações tendo uma consistência especialmente sólida. Um outro objectivo do invento é apresentar um componente para materiais dentais que influencie tanto as propriedades de processamento como as propriedades intrínsecas finais do material, de uma forma vantajosa.

Estes objectivos são alcançados pelo uso de polímeros de ligação cruzada, em forma de pérolas, que se caracterizam por terem um diâmetro médio de partículas de 2 a 100 μm , um teor em agente de enchimento inorgânico de 10 a 75%, em peso, e um grau de entumescimento de 50 a 2000%, medido em THF.



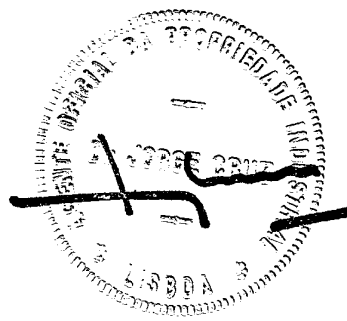
Os polímeros de ligação cruzada, em forma de pérolas, são preferivelmente sintetizados a partir dos seguintes componentes:

- A: 10 a 78%, em peso, de (met)acrilato de C_1-C_2 -alquilo
- B: 5 a 50%, em peso, de (met)acrilato de C_3-C_{12} -alquilo
- C: 1 a 30%, em peso, de agente de ligação cruzada
- D: 10 a 75%, em peso, de agentes de enchimento inorgânicos
- E: 0 a 30%, em peso, de outros monômeros etilenicamente insaturados.

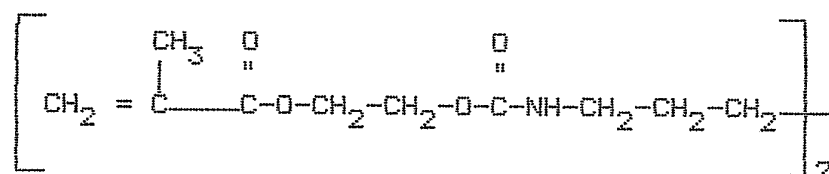
Tanto o acrilato como o metacrilato são englobados pela designação (met)acrilato e os (met)acrilatos de C_1-C_2 -alquilo (componente A) são acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo e metacrilato de etilo. É preferido o metacrilato de metilo.

Os (met)acrilatos de C_3-C_{12} -alquilo (componente B) são ésteres alifáticos, alifáticos ramificados e cicloalifáticos de ácido acrílico e metacrílico. Os exemplos que podem ser referidos englobam: acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, metacrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de n-decilo, acrilato de n-decilo, metacrilato de n-dodecilo e metacrilato de ciclo-hexilo.

Os (met)acrilatos de alquilo em que a cadeia de carbonos é interrompida por oxigênio, por exemplo, metacrilato de 2-metoxi-etilo, metacrilato de 3-metoxi-butilo e metacrilato de etil-triglicol, são também adequados.



Os agentes de ligação cruzada (componente C) são (met)acrilatos tendo 2 ou mais, de preferência 2 a 4, ligações duplas polimerizáveis na molécula, tais como, por exemplo: dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de trietileno glicol, dimetacrilato de glicerol, trimetacrilato de glicerol, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de penta-eritritol, trimetacrilato de penta-eritritol, tetrametacrilato de penta-eritritol, derivados de bisfenol A, nomeadamente dimetacrilato de bisfenol A e diglicol-dimetacrilato de bisfenol A, diglicidil-dimetacrilato de bisfenol A metacrilatos de uretano, que podem ser preparados por reacção de di-isocianatos e metacrilatos de hidroxí-alquilo, tais como:



e produtos de reacção de polióis, di-isocianatos e metacrilatos de hidroxialquilo (DE-A 3.703.080, DE-A 3.703.130 e DE-A 3.703.120).

Os agentes de enchimento inorgânicos adequados (componente D) são substâncias inorgânicas incolores, tais como quartzo, cristobalite, vidro de quartzo, ácido silícico muito disperso, silicatos, aluminosilicatos, vidros de silicato e cerâmica de vidro. Os agentes de enchimento têm em geral um diâmetro médio de partículas de 0,01 a 10 μm , de preferência 0,02 a 5 μm . Os agentes de enchimento preferidos são os à base de SiO_2 , que têm uma elevada área de superfície específica, por exemplo 50 a 400 m^2/g , medida pelo método BET.



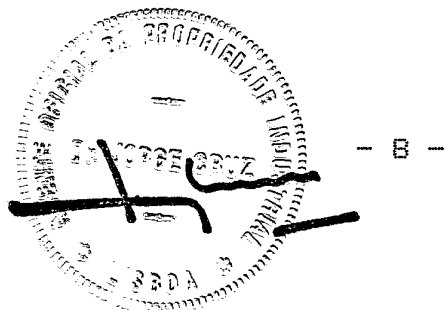
Com vista à obtenção de um elevado grau de enchimento e um favorável espectro de propriedades, podem-se utilizar agentes de enchimento tendo uma distribuição bimodal ou uma combinação de agentes de enchimento.

Os agentes de enchimento inorgânicos são de preferência utilizados em forma tratada activadora de adesão. Os activadores de adesão adequados são, por exemplo, compostos de silano e titanato, tais como trimetilcloro-silano, hexametil-di-siloxano, 3-aminopropil-trimetoxi-silano, butil-titanato e isopropil-titanato. São especialmente muitíssimo adequados os activadores de adesão tendo grupos polimerizáveis, tais como vinil-trimetil-siloxano, alil-trimetoxi-silano e γ -metacrililoiloxi-propil-trimetoxi-silano.

A quantidade de activadores de adesão é de 0,1 a 10%, em peso, de preferência 0,5 a 5%, em peso, em relação ao agente de enchimento inorgânico.

Os polímeros de ligação cruzada em forma de pérolas podem conter até 30%, de preferência até 20%, de outros monómeros etilenicamente insaturados, que são copolimerizáveis com os componentes A-C, como componente E. Os exemplos que podem ser mencionados são: estireno, α -metil-estireno, vinil-tolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo e propionato de vinilo.

O presente invento também diz respeito ao processo para preparação dos polímeros em forma de pérolas de acordo com o invento. Este processo caracteriza-se por uma mistura I de



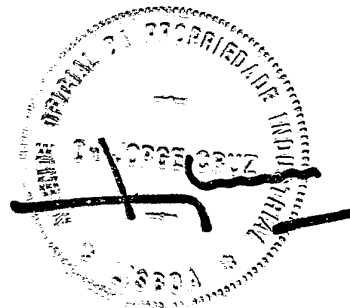
- A: 10 a 78 partes, em peso, de (met)acrilato de C_1-C_2 -alquilo
B: 5 a 50 partes, em peso, de (met)acrilato de C_3-C_{12} -alquilo
C: 1 a 30 partes, em peso, de agente de ligação cruzada
D: 10 a 75 partes, em peso, de agentes de enchimento inorgânicos
E: 0 a 30 partes, em peso, de outros monômeros etilenicamente insaturados, e
F: 50 a 1000 partes, em peso, de diluente não aquoso,

ser dispersa numa solução aquosa de polímeros II e polimerizada pelo processo de polimerização de suspensão, utilizando-se um iniciador.

Os diluentes não aquosos adequados (componente F) são líquidos que, pelo menos parcialmente, dissolvem os monômeros rapidamente e polímeros de não ligação cruzada que são sintetizados a partir dos componentes A, B e E. As propriedades da solução podem ser definidas pelo parâmetro designado por parâmetro de solubilidade (H.G. Elias Makromoleküle (Macromoléculas), págs. 192-196 (1981)). No processo de acordo com o invento são usados diluentes tendo um parâmetro de 8 a 15 [$\text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$], de preferência de 8,5 a 13 [$\text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$].

Como exemplos, podem ser mencionados os seguintes diluentes: Acetato de amilo, acetato de butilo, acetato de propilo, acetato de etilo, propionato de etilo, butan-2-ona, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 1,2-dicloroetano, tetracloreto, diclorometano, triclorometano, tolueno e clorobenzeno. O tolueno é particularmente adequado.

A quantidade de diluentes utilizados para além da quantidade do agente de ligação cruzada influencia o grau de intumescência muito substancialmente. Em geral, o diluente é



utilizado em quantidades de 50 a 1000%, em peso, de preferência 100 a 500%, em peso, em relação aos componentes totais A-E.

No primeiro passo do processo de acordo com o invento, os componentes A-F são misturados de forma intensiva. Para se obter uma boa dispersão do agente de enchimento, são utilizados de preferência aparelhos de misturar que produzem elevadas forças de corte, por exemplo, agitadores mecânicos de elevada velocidade, misturadores de rotor/estator ou moinhos de bolas.

Numa forma específica de realização do processo, o tratamento de superfície do agente de enchimento é executado por meio dos anteriormente referidos activadores de adesão na dispersão obtida. Neste caso, evidentemente, utilizam-se os catalisadores necessários para o tratamento de superfície. As aminas, tais como, por exemplo, diclo-hexil-amina, são catalisadores muitíssimo adequados para o tratamento de superfície pelo uso de compostos alquil-silano.

Os iniciadores adequados para arranque da polimerização são geradores de radical livre conhecidos per se, nomeadamente derivados de ácido alifático-azodicarboxílico tais como ésteres de ácido azodicarboxílico ou azobisisobutironitrilo, peróxidos tais como peróxido de lauroilo, peróxido de succinilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de metil-isobutil-cetona, peróxido de ciclo-hexanona, peróxido de acetil-acetona, ésteres alquílicos de perácidos tais como terc.-butil-perpivalato, terc.-butil-peroctoato, terc.-butil-perbenzoato, terc.-butil-perisononanoato, mono-terc.-butil-permaleato, terc.-butil-peracetato, percarbonatos tais como percarbonato de diciclo-he-

xilo e di-isopropilo, hidroperóxido tal como hidroperóxido de terc.-butilo ou cumeno, peróxido isoftálico monoperácido ou acetilciclo-hexano-sulfonilo.

São também muito adequadas misturas de iniciadores de polimerização tendo diferentes temperaturas de decomposição. O iniciador é adicionado à mistura dos componentes A-F em quantidades de 0,01 a 3%, em peso, de preferência 0,1 a 1,5%, em peso, em relação ao total dos componentes A, B, C e E.

A mistura activada é dispersa numa solução aquosa de polímeros. A relação de fase orgânica para fase aquosa deve, neste caso, ser em regra 1:1 a 1:10, de preferência 1:1,5 a 1:4.

Os auxiliares de dispersão utilizados em polimerização de suspensão são utilizados na dispersão aquosa. Na literatura da especialidade encontra-se uma lista de substâncias adequadas, por exemplo em Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" (Métodos de Química Orgânica), Volume XX, 1987. São muitíssimo adequados, por exemplo, polivinilpirrolidona, polimetacrilato de sódio, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolisados tendo graus de hidrólise de 75 a 98%, copolímeros de ácido metacrílico e ésteres de ácidos metacrílicos de alcoóis inferiores e derivados de celulose tais como carboxi-metil-celulose. São particularmente preferidos copolímeros de ácido metacrílico e metacrilatos de C₁-C₄-alquilo, na forma dos seus sais de sódio.

A polimerização é iniciada pelo aquecimento, à temperatura de decomposição, dos iniciadores da polimerização. O arrefecimento deve ser executado, se necessário, durante a fase inicial da reacção exotérmica. Pode ser vantajoso executar a polimerização a pressão elevada, por exemplo, a uma pressão de azoto de 2 a 6 bar.



O polímero em forma de pérolas pode ser obtido a partir da dispersão polimerizada numa maneira conhecida per se por decantação, filtração, lavagem e secagem. O diluente é a seguir completamente removido por sucção in vacuo.

É particularmente vantajoso remover o diluente da dispersão polimerizada por destilação antes do isolamento do polímero em forma de pérolas.

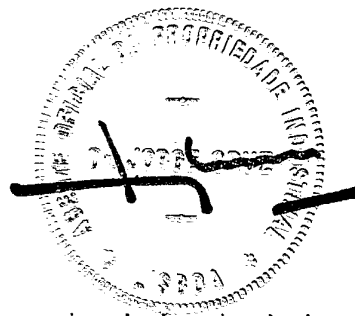
Isto pode ser conseguido de forma especialmente fácil com diluentes que têm um ponto de ebulição inferior ao da água ou formam um azeotropo com água.

Os polímeros em forma de pérolas, de acordo com o invento, têm um grau de intumescimento de 50 a 2000%, em peso, de preferência 100 a 1000%, em peso. O grau de intumescimento é entendido como significando a capacidade de absorção para líquido.

$$\text{Grau de intumescimento} = \frac{\text{peso de líquido absorvido}}{\text{peso do polímero}} \times 100$$

O grau de intumescimento é medido pela capacidade de absorção para tetra-hidrofurano a 20°C.

Os polímeros em forma de pérolas, de acordo com o invento, são adequados para a produção de materiais dentais polimerizáveis, em particular materiais plásticos de enchimento para dentes tendo uma consistência sólida.

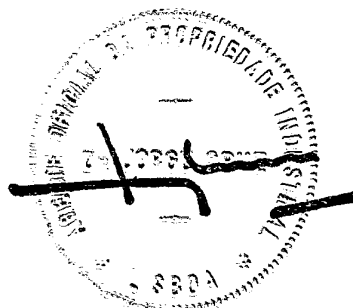


O invento refere-se ainda a materiais dentais polimerizáveis, em particular materiais plásticos de enchimento dental, contendo 20 a 60%, em peso, de preferência 25 a 50%, em peso, de ligante monomérico, 30 a 78%, em peso, de preferência 50 a 70%, em peso, de agente de enchimento, 0,5 a 30%, em peso, de preferência 1 a 10%, em peso, de polímero de ligação cruzada, em forma de pérolas e, se desejável, aditivos conhecidos per se caracterizados por o polímero de ligação cruzada em forma de pérolas satisfazer os critérios atrás definidos.

Os materiais dentais polimerizáveis, de acordo com o invento, podem ser ajustados para qualquer consistência sólida desejada. Eles podem ser facilmente moldados e podem ser processados de acordo com a técnica de acondicionamento, em resultado do que são satisfeitos os importantes critérios para utilização como material de enchimento dental.

Os materiais dentais de acordo com o invento são preparados misturando-se os componentes iniciais nos aparelhos habituais de mistura, tais como, por exemplo, amassadeiras mecânicas, tendo-se provado particularmente vantajoso o seguinte procedimento:

Os componentes iniciais são misturados numa amassadeira para se obter um material que é facilmente capaz de fluir e tem uma consistência que é facilmente controlável a nível industrial. Este material é facultativamente colorido, dividido em porções e embalado. O material dental obtém a consistência sólida final em resultado de subsequente maturação. A extensão da subsequente consolidação durante a maturação pode ser controlada pelo grau de intumescimento e a quantidade utilizada do polímero em forma de pérolas de acordo com o invento.

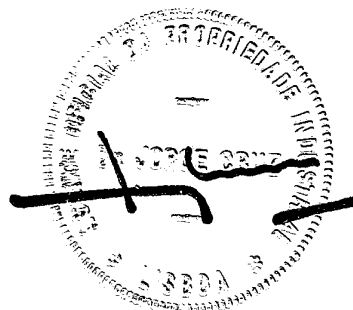


A subsequente consolidação é concluída depois de um determinado período de tempo, o designado tempo de maturação. Depois deste período de tempo, a consistência é constante por longos períodos de tempo, por exemplo 12 meses. O tempo de maturação dura, em regra, alguns dias à temperatura ambiente. Quando se aumenta a temperatura para, por exemplo, 50°C ou 60°C, ela pode ser reduzida para horas. Para além disso, a maturação a uma temperatura elevada leva a um nível estável de consistência.

Os agentes de enchimento para materiais dentais, de acordo com o invento, são os agentes de enchimento inorgânicos puros referidos anteriormente como componente D. O seu diâmetro médio de partículas deve situar-se na gama de 0,01 a 30µm, de preferência 0,01 a 10 µm, muito preferivelmente 0,02 a 5µm. De preferência, utilizam-se os agentes de enchimento tratados com activadores de adesão. São também agentes de enchimento muitíssimo adequados os contendo polímeros em forma de pérolas, de acordo com DE-OSen (Memórias Descritivas Publicadas Alemãs) 284.936 e 3.201.109, e ainda agentes de enchimento microporosos de acordo com DE-OS (Memória Descritiva Publicada Alemã) 3.430.801.

Os ligantes monoméricos adequados são principalmente ésteres de ácido acrílico ou ácido metacrílico. São preferidos os ésteres de ácido (met)acrílico tendo 2 ou mais grupos (met)acrílicos na molécula, e podem referir-se os seguintes exemplos:

dimetacrilato de trietileno glicol, dimetacrilato de tetraetileno glicol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de dietileno glicol, 2,2-bis(p-(2'-hidroxi-3'-metacriloiloxipropoxi)fenil)-propano, 2,2-bis(p-(2'-metacriloiloxietoxi)fenil)-propano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, bis-((met)acriloiloximetil)tríciclo-[5.2.1.0^{2.4}]decano (de acordo com DE-OS (Memória Descritiva Publicada Alemã)



2.931.925 e DE-OS (Memória Descritiva Publicada Alemã) 2.931.926 e 1,3-di-((met)acrilóiloxipropil)-1,1,3,3-tetra-metildisiloxano.

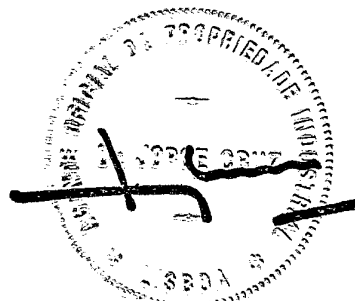
São também ligantes monoméricos muitíssimo adequados os (met)acrilatos de uretano de acordo com DE-OSen (Memórias Descritivas Publicadas Alemãs) 3.625.202, 3.703.120, 3.636.189, 3.703.680 e 3.703.130.

É preferível utilizar misturas de vários ésteres de ácidos (met)acrílicos.

Os materiais dentais de acordo com o invento contêm geradores de radical livre conhecidos per se, como iniciadores de concreção. Os iniciadores de concreção para polimerização por luz, por exemplo UV, luz visível ou luz laser, são os preferidos.

São conhecidos os iniciadores de fotopolimerização apropriados e, neste caso, estes são preferivelmente compostos carbonilo, tais como benzoína e seus derivados, em particular éter metílico de benzoína, benzilo e derivados de benzilo, por exemplo 4,4-oxidibenzilo ou outros compostos dicarbonilo, por exemplo diacetilo, 2,3-pentanodiona ou carbonilos de metal, quinonas ou seus derivados. A proporção desses iniciadores de fotopolimerização é de preferência cerca de 0,01 a cerca de 5%, em peso, da composição total.

Estas preparações, que podem ser concrecionadas por luz, isto é, preparações polimerizáveis, de preferência contêm ainda e também substâncias que aceleram a reacção de polimerização na presença de iniciadores de fotopolimerização. Os aceleradores conhecidos são, por exemplo, aminas aromáticas tais como p-toluidina e dimetil-p-toluidina, trialkilaminas tais como tri-hexil-amina, poliaminas tais como N,N,N'-tetra-alkil-al-



quilenodiamina, ácido barbitúrico e ácidos dialquilbarbitúricos e sulfimidas, de preferência numa quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 5%, em peso, da composição total.

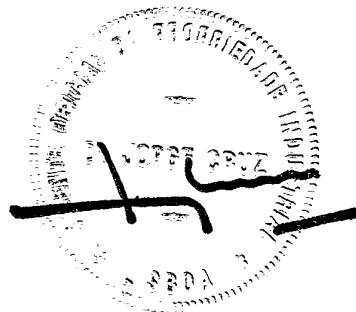
É finalmente útil adicionar estabilizadores de UV aos materiais de acordo com o invento, para evitar um subsequente escurecimento durante o envelhecimento.

Um estabilizador de UV particularmente adequado é 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona. Um outro material preferido é 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol; no entanto, em princípio, qualquer agente absorvente de UV fisiologicamente inerte é adequado para este fim. Assim, exemplos que podem também ser mencionados são hidroquinona, p-benzoquinona, p-butil-hidroxitolueno e afins. O último composto, por exemplo, pode também actuar como um anti-oxidante no enchimento.

Uma recapitulação das substâncias normalmente utilizadas em materiais para enchimento dental é encontrada no artigo de R.L. Bowen no "Journal of Dental Research", Vol. 58/5 (Maio 1979), págs. 1493-1503, e no suplemento anexo de J.F. Lann, págs. 1504-1506, e na literatura aí citada.

Para se obter uma impressão dos materiais dentais tão real quanto possível, eles podem também conter, se necessário, uma pequena proporção de corantes ou pigmentos.

Quando se usam grandes proporções de monómeros multi-funcionais (agentes de ligação cruzada) e para determinados fins de utilização, pode ser vantajoso adicionar plastificantes aos materiais polimerizáveis de acordo com o invento, para reduzir a sua fragilidade. Os plastificantes de elevado peso molecular conhecidos per se são muitíssimo adequados, particularmente



aqueles à base de poliuretanos, policarbonatos, poliésteres e poliéteres. Os poliésteres e carbonatos de poliésteres que são referidos na DE-08 (Memória Descritiva Publicada Alemã) 3.316.851 são os preferidos.

EXEMPLO 1

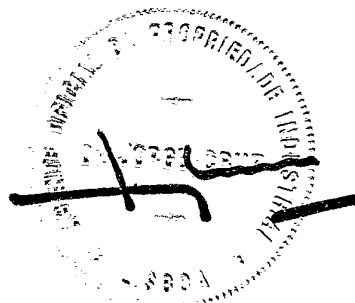
Preparação de um polímero em forma de pérolas de acordo com o invento

a) Mistura de monómeros

Introduz-se 34,5 g de metacrilato de metilo, 37,5 g de metacrilato de isobutilo, 18 g de 2,2-bis(p-(2'-hidroxi-3'-metacriloxipropoxi)fenil)-propano (bisGMA), 12,6 g de I-metacriloxi-propiltrimetoxi-silano, 2 g de diciclo-hexil-amina e 100 g de n-pentanol num recipiente de reacção equipado com um agitador mecânico de elevada velocidade e procede-se a misturação. Faz-se a dispersão de 210 g de agente de enchimento de vidro de bário tendo um diâmetro médio de partículas de 1,3 μ m na solução obtida. A dispersão é agitada a 50°C durante 5 horas, a seguir arrefecida para 20°C e activada com 1,88 g de peróxido de dibenzóilo e 1,88 g de percarbonato de diciclo-hexilo.

b) Polimerização de pérolas

Faz-se a dispersão de 32 g de poli(metacrilato de metilo-ácido co-metacrílico) em 1300 ml de água num recipiente de reacção utilizando-se um agitador impulsor de âncora. Adiciona-se uma quantidade de 1N NaOH para que se forme uma solução límpida tendo um pH de 8. A mistura de monómeros é emulsificada nesta solução. A temperatura é elevada para 75°C no decorrer de 15

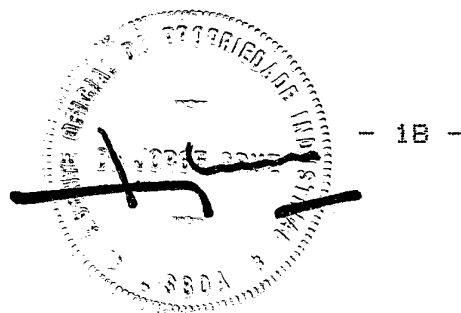


minutos. Durante o início da reacção exotérmica, a mistura é arrefecida vigorosamente para que a temperatura seja mantida na gama de 75°C a 85°C. Depois de a reacção abrandar, a mistura é então agitada a 85°C durante 2 horas.

O polímero em forma de pérolas formado é isolado por sedimentação e decantação, lavado completamente com água e seco in vacuo (0,1 torr) a 80°C para um peso constante,, sendo o pentanol completamente removido. Obtem-se 260 g de polímero em forma de pérolas, tendo uma dimensão média de partículas de 22 µm, um teor em agente de enchimento de 70% e um grau de intumescência, determinado em THF, de 130%.

EXEMPLO 2

Repete-se o exemplo 1, utilizando-se tolueno em vez de pentanol. Antes de se isolar o polímero em forma de pérolas, a principal quantidade de tolueno é removida por destilação. Obtem-se 255 g de polímero em forma de pérolas, tendo uma dimensão média de partículas de 28 µm, um teor em agente de enchimento de 70% e um grau de intumescência de 160%.



EXEMPLO 3

Faz-se a preparação de misturas de monómeros activados das seguintes composições, pelo processo indicado no exemplo 1.

	A	B	C
Metacrilato de metilo	80 g	80 g	80 g
Metacrilato de isopropilo	76 g	76 g	76 g
Bis-GMA	39 g	39 g	39 g
Γ-metacriloxipropil-trimetoxi-silano	6,3 g	6,3 g	6,3 g
Diciclo-hexil-amina	1 g	1 g	1 g
Sílica muito dispersa (BET Área de superfície 50 m ² /g)	105 g	105 g	105 g
Tolueno	195 g	244 g	293 g

As soluções de monómeros activados são feitas reagir para darem polímeros em forma de pérolas, como descrito no Exemplo 1b, sendo a maior quantidade de tolueno removida por destilação antes do isolamento do polímero em forma de pérolas.

Obtêm-se polímeros em forma de pérolas com as seguintes características:

	A	B	C
Rendimento	261 g	274 g	281 g
Dimensão média de partículas	14 µm	18 µm	24 µm
Grau de intumescimento em THF	205 %	260 %	280 %
Teor em agente de enchimento	34,5%	34,5%	34,8%

EXEMPLO 4

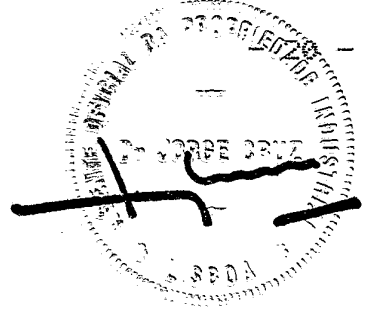
Faz-se o processamento de 3,0 g de uma mistura de 70 partes, em peso, do produto de reacção de 2(3),7(8)bis(isocianatoetil)-tríciclo[5.2.1.0^{2.6}]decano com acrilato de 2-hidroxietilo, 20 partes, em peso, de triacrilato de trimetilolpropano e 10 partes, em peso, de dimetacrilato de neopentilglicol, para se obter uma pasta utilizando-se 0,45 g de ácido silícico silanizado muito disperso (Aerosil 300 Degussa) e 6 g de vidro de bário silanizado (GM 27884 Schott).

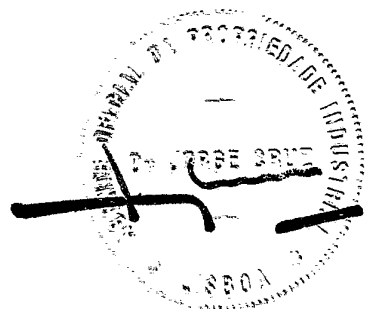
Incorpora-se em 10 g desta pasta 0,1 g ou 0,5 g de polímero em forma de pérolas do Exemplo 3.

Estas pastas são a seguir armazenadas numa sala de secagem a 45°C e o intumescimento é controlado por meio de um penetrómetro (SUR, medição após 30 seg., 30 divisões de escala (sc.div) = 3 mm de penetração).

As pastas intumescidas - especialmente as contendo 5% de polímero em forma de pérolas - apresentam o comportamento de processamento livre - de adesão e acondicionamento - desejado para um composto bucal para dentes.

Tempo de Armazenamento	1% polímero em forma de pérólas	1% polímero em forma de pérólas	1% polímero em forma de pérólas	1% polímero em forma de pérólas	1% polímero em forma de pérólas	1% polímero em forma de pérólas
Valor inicial	29.3 sc. div.	29.3 sc. div.	29.5 sc. div.	29.4 sc. div.	29.3 sc. div.	29.5 sc. div.
18 horas 45°C	29.0 sc. div.	28.6 sc. div.	28.6 sc. div.	29.1 sc. div.	27.1 sc. div.	18.1 sc. div.
6 dias 45°C	27.1 sc. div.	27.1 sc. div.	27.1 sc. div.	25.8 sc. div.	15.4 sc. div.	10.7 sc. div.
11 dias 45°C	27.7 sc. div.	26.9 sc. div.	26.4 sc. div.	25.2 sc. div.	16.1 sc. div.	11.6 sc. div.





Reivindicações:

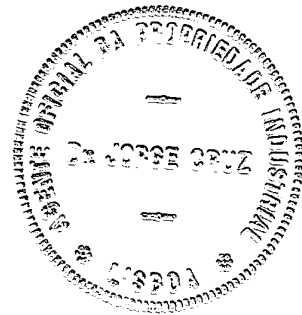
1ª. - Processo para a preparação de polímeros de ligação cruzada, em forma de pérolas, que têm um diâmetro médio de partículas de 2 a 100 μm , um teor em agente de enchimento inorgânico de 10 a 50%, em peso, e um grau de intumescimento de 50 a 2000%, medido em THF, caracterizado por os referidos polímeros serem sintetizados a partir de:

- A: 10 a 78%, em peso, de (met)acrilato de $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo
- B: 5 a 50%, em peso, de (met)acrilato de $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -alquilo
- C: 1 a 30%, em peso, de agente de ligação cruzada
- D: 10 a 75%, em peso, de agentes de enchimento inorgânicos e, se desejável,
- E: 0 a 30%, em peso, de outros monômeros etilenicamente insaturados.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uma mistura de

- A: 10 a 78 partes, em peso, de (met)acrilato de $\text{C}_1\text{-C}_2$ -alquilo
- B: 5 a 50 partes, em peso, de (met)acrilato de $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -alquilo
- C: 1 a 30 partes, em peso, de agente de ligação cruzada
- D: 10 a 75 partes, em peso, de agentes de enchimento inorgânicos
- E: 0 a 30 partes, em peso, de outros monômeros etilenicamente insaturados, e
- F: 50 a 1000 partes, em peso, de diluente não aquoso,

ser dispersa numa solução aquosa de polímeros e polimerizada pelo processo de polimerização de suspensão, utilizando-se um iniciador.



3a. - Processo para a preparação de materiais dentais polimerizáveis, caracterizado por se incluir nos referidos materiais dentais polimerizáveis, 20 a 60%, em peso, de ligante monomérico, 30 a 78%, em peso, de agente de enchimento e 0,5 a 30%, em peso, polímeros de ligação cruzada, em forma de pérolas, preparados de acordo com a reivindicação 1 e, se desejável, aditivos conhecidos per se.

4a. - Processo para a preparação de materiais dentais polimerizáveis, caracterizado por se incluir nos referidos materiais dentais polimerizáveis de 25 a 50%, em peso, de ligante monomérico, 50 a 70%, em peso, de agente de enchimento e 0,5 a 30%, em peso, de polímeros de ligação cruzada, em forma de pérolas, preparados de acordo com a reivindicação 1 e, se desejável, aditivos conhecidos per se.

Lisboa, 13 de Fevereiro de 1991

J. PEREIRA DA CRUZ

Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.ª
1200 LISBOA