

2 Eje. No. 21



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**COPOLIMERO POLIVINIL METIL ETER-MALEATO  
DE SODIO Y CALCIO COMO FIJADOR DE  
PLACAS DENTALES COMPLETAS**

**TRABAJO MONOGRAFICO**

que para obtener el título de

**Químico**

Presenta

**AURORA ORNELAS CRAVIOTO**

MEXICO, D.F.

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	<u>PAG.</u>
I.- INTRODUCCION	2
II.- GENERALIDADES	5
a) ADHESIVOS DE PLACAS DENTALES	5
b) COPOLIMERO POLIVINIL METIL ETER - MALEATO DE SODIO Y CALCIO	9
III.- SINTESIS O METODOS DE OBTENCION DEL COPOLIMERO PVME/AM Y SUS SALES PARCIALES	16
IV.- PRUEBAS DE CONTROL ANALITICO DEL COPOLIMERO PVME/AM Y SUS SALES.	34
V.- APLICACIONES O FORMULACIONES	45
VI.- CONCLUSIONES	49
VII.- BIBLIOGRAFIA	51

## I.- INTRODUCCION.

Debido a la necesidad que hubo desde hace tiempo de sustituir las piezas dentales que por diversos motivos se pierden, se crearon las piezas dentales de materiales sintéticos, inertes, no tóxicos y sin sabor, logrando así la sustitución de las faltantes. También cabe la posibilidad de pérdida de toda la dentadura, ya sea en la parte superior o inferior de la cavidad bucal, por lo que se creó la sustitución de todas las piezas dentales por medio de una placa la cual contiene la totalidad de las piezas. Estas placas se fabrican con materiales inertes, sin sabor, no tóxicos y resistentes para el uso continuo. (18). Se hacen a la medida y supuestamente al colocarlas forman un vacío con las encías y el paladar, sosteniéndose así durante su uso. Las encías al no tener piezas dentales que las sostengan junto con el hueso, por un proceso natural se van retrayendo, lo que provoca que la placa dental ya no embone perfectamente y surja la necesidad de hacer una nueva. (18). Para evitar esto, se utilizan diferentes adhesivos o estabilizadores que fijan la placa dental a las encías y al paladar.

Estos estabilizadores sirven como colchón y relleno de los intersticios situados entre encías-paladar y placa dental, evitando así el movimiento de la placa en la cavidad bucal. (13).

Los estabilizadores deben ser particularmente hidrofílicos y no solubles en agua. (13).

Existen en el mercado las gomas naturales como la goma de Karaya, que se extrae del árbol *Sterculia urens*, por medio de un exudado natural. Este árbol crece en la India Central. La goma tiene propiedades hidrofílicas las cuales se aprovechan para su uso como estabilizador. Sus propiedades varían de acuerdo a la época del año en que se recoge el exudado. (13, 19).

La goma de Karaya se utilizó durante mucho tiempo como componente principal de adhesivos dentales. A raíz de la segunda guerra mundial, hubo muchos problemas para la importación de esta materia prima. La escasez hizo que se hicieran estudios para su sustitución y el mejoramiento de sus propiedades, ya que la goma natural tenía tiempo de adhesión limitado por lo que había la necesidad de más de una aplicación diaria del estabilizador dental. (19, 26).

Actualmente existe un estabilizador sintético que es a base de un copolímero de polivinilmetil-éter - anhídrido maleico, que presenta las propiedades necesarias que requiere un estabilizador dental: hidrofílico e insoluble en agua. En formulación, sirve como un excelente estabilizador. (13, 16).

Se me presentó la oportunidad de visitar una planta de resina sintética localizada en el Municipio de Villa-

gran, Estado de Guanajuato. La resina se usa para pegamentos, tratamiento de aguas y otros variados usos, por tratarse de un polielectrolito de alto peso molecular. Esta resina se asemeja mucho con la tratada en este trabajo monográfico; las materias primas, el proceso y la neutralización son muy parecidas, por lo que solicité algunos datos técnicos de gran utilidad, los cuales mencionaré más adelante.

Esta información es sumamente importante para la posible fabricación del copolímero básico para la formulación del adhesivo dental.

## II.- GENERALIDADES.

- a).- Adhesivos de placas dentales.
- b).- Copolímero polivinil metil éter - maleato de sodio y calcio.

### a).- ADHESIVOS DE PLACAS DENTALES.

Desde que se crearon las placas dentales se observó que por el proceso natural de retracción de las encías, se desajustaban, quedando flojas en la cavidad bucal. Se vio entonces la necesidad de fijarlas al paladar y a las encías, por medio de un adhesivo. (13, 18).

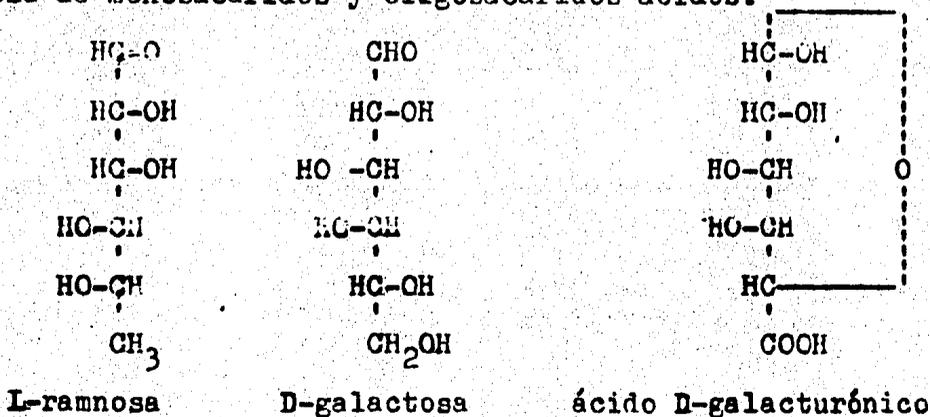
Se llegaron a usar diferentes productos naturales como goma de Karaya, agar-agar, goma de tragacanto y almidón de maíz. La que dio mejor resultado de estas gomas naturales fue la goma de Karaya (18), sobre la cual basaré la comparación del copolímero de polivinil metil éter - maleato de sodio y calcio.

El adhesivo dental que tiene como base estabilizadora a la goma de Karaya, puede estar en forma de polvo o de crema, para su aplicación. (13, 26). Se coloca en lugares estratégicos sobre la placa dental, después se introduce en la cavidad bucal formando así un colchón aislante que asegura a la placa dental. (13, 18).

Los adhesivos en forma de crema tienen partículas dispersas en una crema base. Las partículas de goma natural cuando se mojan con agua o saliva absorben ésta aumentando muchas veces su tamaño normal en seco, uniéndose y formando un gel viscoso. (13, 19).

La estructura de la goma es difícil de precisar. Una vez purificada la goma de Karaya en una solución de alcohol acidificado, se obtiene un polvo fino blanco higroscópico. (19). Después de la hidrólisis ácida y de la separación de los productos en fracciones neutras y ácidas, se encontraron presentes L-ramnosa, D-galactosa y ácido D-galacturónico en cantidades equimoleculares y trazas de una cetohexosa lábil. (12, 26).

La hidrólisis parcial de la goma natural da una mezcla de monosacáridos y oligosacáridos ácidos.



La goma de Karaya no es una substancia simple, ya que contiene aproximadamente un 36% de carbohidratos solubles en agua y un 42% de compuestos insolubles en agua, los

cuales absorben ésta dando así la apariencia de gel. (19, 20).

Hablando en forma general, la goma de Karaya tiene un tiempo limitado como adhesivo, precisamente por el porcentaje de material soluble en su composición. Como consecuencia de lo anterior, se requiere de más de una aplicación diaria de los productos que contengan ese estabilizador.

Los adhesivos dentales comerciales tienen goma de Karaya como base estabilizadora y otros componentes como: saborizantes, colorantes, estabilizador de pH, agentes bactericidas o fungicidas, desodorantes, perfumes especiales, agentes suspensores y dispersantes, plastificantes, bases inertes, etc. También contienen vehículos como petrolato, aceite mineral o diferentes cremas como base de los adhesivos dentales. (13).

Los requisitos necesarios para obtener un buen adhesivo dental depende de varios factores. Se desea una aplicación diaria que forme un colchón aislante y que mantenga en su lugar a la placa dental, sometida a la fuerza de la masticación durante todo el día. (13, 18). Este compuesto debe mantener sus propiedades y características, ya sea en forma de polvo o de crema, durante el almacenaje, bajo condiciones diferentes de clima, como temperatura y humedad; siempre debe estar listo para su aplicación en la pla-

ca dental, no debe irritar ni ser incómoda para el usuario, debe ser segura y no tóxica; no debe tener olor ni sabor desagradables; debe carecer de sabor al gusto; tiene que estar provista de antisépticos para tener propiedades germicidas, para prevenir y evitar el crecimiento de organismos que comúnmente se encuentran en la cavidad bucal; debe tener acción desodorante para prevenir el mal olor debido a la putrefacción o descomposición de la comida que se aloje entre la placa dental y el paladar. (13, 18).

El compuesto debe ser capaz de absorber agua y saliva sin ser soluble en ellas. Debe llenar los intersticios entre la placa dental y el paladar y encías. El compuesto no debe dañar la placa dental ni al paladar o encías; no debe causar cuarteaduras o ataque químico a la placa dental. (13, 18, 19).

El compuesto debe ser estable para tolerar los cambios de temperatura en la boca, con alimentos fríos o calientes; debe ser resistente a bacterias, hongos o enzimas que se encuentren en la cavidad bucal; debe tener un pH entre 5 y 8.5, de preferencia. 7. (13, 18).

La "fuerza" del gel o coloide se debe a la absorción del agua con lo que se hace un vacío con fuerza suficiente para mantener en su posición a la placa dental, en su uso normal. Sin embargo, esa fuerza no debe ser muy grande para que pueda removerse la placa dental cuando se desee

sin mucha dificultad y sin ocasionar daño a la placa, el paladar o encías. (13, 18).

b).- COPOLIMERO POLIVINIL PIRROLIDON - HALOGENO DE SODIO Y CALCIO.

Este copolímero es el resultado de las investigaciones realizadas con el objetivo de sustituir a la materia prima natural en los estabilizadores dentales y mejorar sus propiedades y características. Para lograr ésto, los productos estudiados tenían que cumplir diferentes requisitos, considerados como indispensables. (13, 18, 19).

- El estabilizador dental debe ser incoloro, ya sea en polvo o en forma de crema. En el momento en que esté en contacto con agua o saliva, debe formar un gel incoloro, el cual sea un compuesto estético para el usuario.

- Debe ser un coloide que se puede sintetizar a partir de materias primas comerciales, para que lote por lote, el adhesivo dental tenga un estricto control de propiedades y características. Con ésto se evita la necesidad de tener que mezclar varios lotes para tener materia prima homogénea, como es el caso con la materia prima natural, la goma de Karaya.

- Debe ser un producto con características hidrofílicas, sensible al agua pero insoluble en ella.

Un producto que satisface las condiciones mencionadas anteriormente, es una mezcla de sales parciales de copolímeros provenientes de anhídrido maleico con otros monómeros de vinilo y sales de ésteres parciales. Se comprobó que se puede usar como componente para estabilizadores dentales, la mezcla de sales parciales de copolímeros de anhídrido maleico con alquil vinil éter de sustitución alquílica de menos de 5 carbonos y sales de ésteres parciales, de tamaño de partícula específico, pH y densidad aparente determinados. (13).

El pH del estabilizador dental se puede ajustar entre 6 y 7, porque la mezcla de las sales parciales tiene un pH que varía entre 5 y 8.5 . (13).

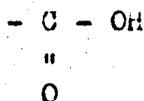
El tamaño de partícula y la densidad aparente del estabilizador dental pueden obtenerse dentro de las especificaciones requeridas, porque la mezcla de sales parciales es un sólido fácilmente desmoronable. Para obtener los mejores resultados las partículas deben pasar a través de una malla #150 perfectamente; los poros deben ser menores de 0.74 mm.

Para equilibrar la insolubilidad en agua con las características hidrofílicas que debe tener un adhesivo dental, la mezcla de copolímeros específicos de baja sustitución alquílica y copolímeros de ésteres parciales del isopropilo, debe neutralizarse parcialmente con cationes de

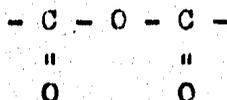


que no reaccionaron. Tanto las sales como los ésteres dan excelentes propiedades particulares a los estabilizadores.

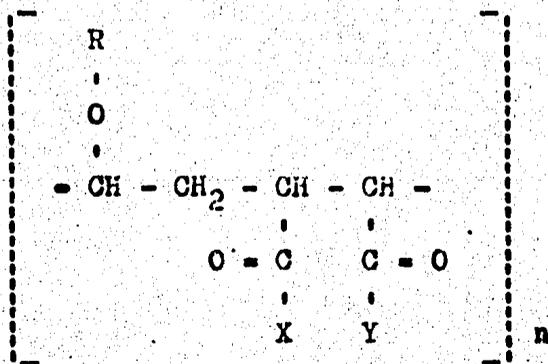
Los polímeros apropiados para preparar la mezcla de sales parciales para los estabilizadores, siempre contienen una gran cantidad de grupos carboxilos



y de grupos anhídridos



En particular, los copolímeros del anhídrido maleico y del vinil éter de baja sustitución alquímica, son compuestos poliméricos que se repiten en unidades estructurales como:



donde X y Y representan a un radical hidroxilo (-OH); X y Y juntas representan al oxígeno (=O); R representa a un radical alquilo de baja sustitución alquímica, es decir, de menos de 5 carbonos; n es el número que representa la

cantidad de repeticiones de la unidad estructural en la molécula. (13, 16). El entero  $n$  debe ser lo suficientemente grande para que la viscosidad específica obtenida sea mayor que 1.2 (viscosidad específica es el resultado de dividir la viscosidad de una solución al 1% en peso del copolímero en metil etil cetona entre la viscosidad de la metil etil cetona pura, tomadas a 25°C, y restarle uno.) Se prefieren los copolímeros que alcanzan viscosidades específicas arriba de 2.0 porque estos polímeros dan sales mezcladas de buen color y propiedades óptimas de estabilizadores dentales. Generalmente los copolímeros que tienen la viscosidad específica menor que la indicada anteriormente, presentan en la mezcla de sales, propiedades y colores indeseables en los estabilizadores. (13, 31).

Las materias primas por medio de las cuales se pueden obtener los copolímeros apropiados para estabilizadores dentales son los monómeros de vinil éter de baja sustitución alquílica: metil vinil éter, etil vinil éter, divinil éter, propil vinil éter e isobutil vinil éter con anhídrido maleico. Estos copolímeros no se limitan a la copolimerización de un monómero de vinil éter con anhídrido maleico solamente, sino que incluye la copolimerización de la mezcla de más de uno de los monómeros del vinil éter (anteriormente mencionados), con el anhídrido maleico. Incluso se pueden usar los copolímeros que contienen hemiésteres de anhídrido

maleico. Todos los copolímeros mencionados pueden obtenerse comercialmente (3, 34).

Los copolímeros pueden obtenerse por los métodos conocidos de polimerización, en solución, en suspensión o en masa, siendo la polimerización en suspensión el más adecuado. Deben seleccionarse las condiciones de la polimerización, como disolventes, diluyentes, temperatura, catalizadores, cantidades y proporciones de los monómeros. (3, 34, 35).

La copolimerización del metil vinil éter con anhídrido maleico se lleva a cabo en diversas proporciones. Se obtienen copolímeros reaccionando una mole de metil vinil éter con una de anhídrido maleico o una mole de metil vinil éter con cuatro de anhídrido maleico o cuatro moles de metil vinil éter con una de anhídrido maleico. Es difícil determinar el curso de la reacción. Todos los polímeros tienen diferentes características por lo que es muy importante determinar cual es la proporción más adecuada para que las sales de los copolímeros tengan las propiedades óptimas para adhesivos dentales. (3, 6, 34).

Los copolímeros tienen grupos reactivos carboxilo y anhídrido que pueden dar las reacciones características de dichos grupos como la hidrólisis, la esterificación, la formación de sales, etc. Las sales de los copolímeros se podrían obtener disolviendo los polímeros ácidos en agua y neutralizándolos con las bases adecuadas. Sin embargo se ha en-

contrado que las sales deseadas pueden prepararse ventajosamente reaccionando los copolímeros y las bases en suspensión en una mezcla de un alcohol alifático de baja sustitución y agua. Con este procedimiento se utilizan menores cantidades del medio líquido y la separación de las sales es relativamente simple. Estas ventajas hacen al proceso más económico. Además, con este método se elimina el empleo de cantidades excesivas de materiales catiónicos por lo que se producen sales mezcladas de calidad constante controlada, con las características físicas y propiedades requeridas. (6, 13, 34, 35).

III.- SISTEMAS O METODOS DE OBTENCION DEL COPOLI-  
MERO 1-VME/AM Y SUS SALES PARCIALES.

Existen diferentes procesos para la formación de polímeros. Dependiendo de las características y propiedades del polímero que se va a sintetizar, se escoge el método de obtención más adecuado.

En la tabla siguiente se presenta la comparación de los sistemas de polimerización. (5).

<u>FOLIMERIZACION</u>	<u>VENTAJAS</u>	<u>DESVENTAJAS</u>
<u>- Medio homogéneo</u>		
"Bulk" (por lotes)	Contaminación mínima. Equipo simple para moldear.	Reacción muy exotérmica. Alta variación en pesos moleculares al término de la reacción. Es muy difícil obtener partículas pequeñas.
"Bulk" (continuo)	Lenta conversión. Control de temperatura y peso molecular.	Necesita agitación, transferencia de materiales, separación y recirculación.
Solución	Fácil control de temperatura de polimerización. Puede usarse directamente.	Para polímeros secos o en polvo no se usa por la dificultad de quitar el disolvente por completo.

POLIMERIZACION

VENTAJAS

DESVENTAJAS

-Medio heterogéneo

Suspensión

Fácil control de temperatura. Se pueden usar directamente la suspensión o el polímero en polvo.

Agitación continua. Posible contaminación con estabilizador. Lavado y ~~secado~~

Emulsión

Fácil polimerización de altos pesos moleculares. Poca contaminación de bajos pesos moleculares. Fácil control de temperatura. La emulsión puede usarse directamente.

Contaminación con el medio emulsificante casi inevitable, lo que provoca baja calidad y estabilidad del color. Lavado y secado. Posible compactación.

Para la síntesis del copolímero polivinil metil éter - anhídrido maleico PVME/AM, el mejor proceso es el sistema de suspensión, ya que el producto resultante queda en forma de polvo, que es la más conveniente para una formulación directa, sin ningún tratamiento previo, facilitando así su mezclado para la presentación como adhesivo dental.

La polimerización en suspensión se lleva a cabo en un medio acuoso, que es la fase dispersante de los monómeros. El resultado de la reacción es un polímero sólido como fase

dispersa, el cual puede separarse de la fase dispersante por medio de centrifugado, lavado y secado, quedando el producto listo para su uso. (5, 9).

La diferencia entre el sistema de polimerización en suspensión y en emulsión, es el tamaño de partícula, por lo que la polimerización del polivinil metil éter - anhídrido maleico (PVME/AM) no debe llevarse a cabo en emulsión ya que el producto final requiere cierto diámetro de partícula. (13, 27). Una vez obtenido el copolímero, se procede a preparar la mezcla de sales parciales. Por ser un copolímero ácido se podría neutralizar con una solución acuosa de las bases adecuadas. Sin embargo, se ha encontrado que la formación de sales parciales es más ventajosa si se efectúa reaccionando el copolímero y las bases en suspensión en una mezcla de agua y un alcohol alifático de menos de cinco carbonos. Este procedimiento permite usar menores cantidades del medio líquido y de las bases; la separación de las sales formadas es relativamente simple y la calidad de ellas es constante y dentro de las especificaciones requeridas. (13).

En general, la formación de sales parciales se hace en la siguiente forma. El copolímero ácido polivinil metil éter - anhídrido maleico (PVME/AM), se mezcla con un alcohol alifático de menos de cinco carbonos. Se agregan los cationes de calcio necesarios en forma de lechada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esta operación es a temperatura ambiente. Después se agrega

una solución de NaOH, agitando. Se calienta y se sigue la agitación hasta que el pH deseado se estabiliza. La masa resultante se filtra, se seca y se muele. El producto consiste esencialmente en la sal parcial de calcio y sodio del éster parcial del copolímero, con propiedades satisfactorias como adhesivo dental. (6, 13).

- Para hacer el éster parcial, se puede usar cualquier alcohol alifático de menos de cinco carbonos. Sin embargo, el alcohol isopropílico es el más recomendado.

- La relación de alcohol a agua en la masa reaccionante (una vez agregados todos los componentes), puede ser entre 60:40 y 80:20 en volumen. Se prefiere la relación 70:30 en volumen. Un contenido de agua mayor que el máximo indicado, provoca la coagulación de la suspensión reaccionante. Por otra parte, si el contenido de agua es menor que el mínimo mencionado, se obtiene un producto cuya densidad aparente es menor que 0.5 g/cc. Las propiedades adhesivas de la mezcla de sales del copolímero PVME/AM, dependen de la densidad aparente y se reducen mucho cuando es más baja que 0.5 g/cc. Se recomienda que el producto tenga una densidad aparente de 0.7 g/cc.

- Los cationes que se utilizan en la formación de la mezcla de sales parciales del PVME/AM pueden ser proporcionados por un gran número de diversos materiales. En general se prefiere <sup>que</sup> los compuestos que contengan los cationes

sean solubles en agua o en la mezcla de alcohol y agua, y que sean las sales o hidróxidos más comunes. Entre estos compuestos se encuentran los siguientes: hidróxido de calcio, acetato de calcio, haluros de calcio, lactato de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, haluros de sodio, carbonato de sodio y potasio, sulfato de sodio, hidróxido de potasio, haluros de potasio, hidróxidos cuaternarios de amonio, etc. Los compuestos que se usen deben estar libres de impurezas para poder obtener una mezcla de sales parciales pura, blanca o incolora. La relación de cationes alcalinos que se emplea en la neutralización parcial del copolímero PVME/AM, debe ser la misma que se desea obtener en el producto terminado. Esta relación de cationes Ca/Na puede variar de 2:1 hasta 10:1.

- El pH de la suspensión de sales parciales puede estar entre 5 y 8.5 siendo preferible un pH intermedio. El pH se mide en una dispersión acuosa al 1% en peso de las referidas sales parciales.

- La temperatura de la masa reaccionante no debe exceder de 60°C. Generalmente se emplean temperaturas de 40° a 50°C. Debe tenerse en cuenta que a menor temperatura mayor tiempo de reacción, para obtener el pH requerido. (6, 13).

- Debe evitarse el empleo de sales alcalinas que contengan aniones que pudieran formar subproductos tóxicos

o irritantes. En caso necesario hay que eliminar por completo esos subproductos del producto de la reacción. Hay algunos subproductos que pueden tolerarse en diversas cantidades sin detrimento de las propiedades de la mezcla de sales parciales. Así, por ejemplo, cuando se emplea acetato de calcio en la reacción, se forman subproductos que contienen el radical acetilo. El producto final puede contener hasta 2% en peso de esa impureza sin detrimento aparente de las características de la mezcla de sales parciales. (13, 25, 36).

Las cantidades y condiciones del Ejemplo I, a continuación, son típicas de la obtención de la mezcla de sales parciales del PVME/AM. En este ejemplo, como en los siguientes, las partes son en peso.

Ejemplo I.- En un reactor provisto de agitador y chaqueta de calentamiento, se carga 325 partes de alcohol isopropílico anhidro. Con buena agitación se agrega poco a poco 234 partes de copolímero PVME/AM que tenga una viscosidad específica entre 2.5 y 3.5, y 66.6 partes de hidróxido de calcio. Se forma una suspensión, a la que se le agrega lentamente una solución de 12.0 partes de hidróxido de sodio disuelto en 450 partes de agua, manteniendo la agitación. La suspensión resultante tiene una relación de alcohol isopropílico a agua de 70:30 en volumen. Se lleva la temperatura a 45°C y se mantienen la temperatura y la agitación hasta que el pH de la suspensión se equilibre en 6.6 (aproximada-

mente 1 1/2 horas). Se enfrió la suspensión a temperatura ambiente y se filtró. La torta del filtro se seca en horno con circulación de aire a 65°C. Una vez seco el producto se muele y se pasa por malla #200.

Se obtiene más del 90% del rendimiento teórico de un polvo blanco que está compuesto esencialmente de la sal parcial de calcio y sodio del ésterisopropílico parcial del copolímero de polivinil metil éter - anhídrido maleico, con una proporción de calcio a sodio equivalente a 0.6:0.1 por cada grupo carboxílico inicial en el copolímero, quedando el resto de los grupos carboxílicos iniciales presentes como grupos ácidos sin reaccionar y grupos ésteres isopropílicos. El producto tiene una densidad aparente de 0.80 g/cc y un pH de 6.7 en una dispersión al 1% en peso en agua.

Al aplicar el producto a dentaduras postizas en uso normal, se obtuvieron características adhesivas que permanecieron sin alteración, de 25 a 100% más horas que las que duraron los adhesivos dentales a base de goma de Karaya, aplicados en las mismas condiciones. (7, 8, 10, 13, 24, 31).

Ejemplos II al V.- Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo I se prepararon cuatro lotes de sales parciales, modificando cantidades y condiciones de reacción. Las viscosidades específicas de los copolímeros PVME/AM que se usaron, varían entre 2.5 y 3.5. En estos ejemplos se variaron las cantidades de copolímeros, hidróxido de calcio,

hidróxido de sodio y alcohol isopropílico. Se variaron también el porcentaje de neutralización del total de los grupos carboxílicos iniciales y las relaciones alcohol-agua y calcio-sodio. Los datos y resultados aparecen en la tabla siguiente. En todos los casos los productos obtenidos presentaron características adhesivas superiores a los estabilizadores comerciales.

Ejem. N°	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/H <sub>2</sub> O (en volumen)	Ca/Na (en equivalentes)	pH de la suspensión	% de neutralización
II	70/30	3	5.5	50
III	75/25	9	6.1	50
IV	65/35	3	6.7	70
V	70/30	6	7.4	90

Ejem. N°	Mezcla de sales parciales en polvo	
	Densidad aparente g/cc	pH (1% en peso en agua)
II	0.57	5.8
III	0.58	5.8
IV	0.80	7.0
V	0.82	6.6

Ejemplo VI.- Se carga el reactor con 380 partes de agua y se calienta a 70°C. Se agregan con agitación 20 partes de copolímero PVME/AN que tenga una viscosidad específica entre 2.5 y 3.5. Se calienta hasta 90°C y se continúa agitando a esta temperatura hasta obtener una solución transparente (menos de 15 minutos). Se deja enfriar. Se prepara una solución con 17.2 partes de acetato de calcio en 100 partes de agua. También se prepara una solución con 10 partes de hidróxido de sodio en 100 partes de agua. Cuando la solución transparente del copolímero PVME/AN esté a temperatura ambiente, se agregan con agitación la solución acuosa de acetato de calcio y la solución acuosa de hidróxido de sodio. La mezcla de sales de calcio y sodio del copolímero PVME/AN se precipita con dos volúmenes de alcohol metílico. El precipitado se separa por filtración, se lava con un volumen de alcohol metílico, se vuelve a filtrar y se seca la torta del filtro en un horno al vacío a 85°C. El producto seco se muele y se tamiza por malla #200.

El rendimiento es de 22.1 partes ( 97% del rendimiento teórico) de un polvo blanco compuesto esencialmente por la sal parcial de calcio y sodio del copolímero PVME/AN con cerca de 30% de los grupos carboxílicos iniciales sin reaccionar y con una relación de equivalentes calcio-sodio de 0.51:0.19 por cada grupo carboxílico inicial. El pH es

7.5 a una concentración de 1% en peso del polvo en agua y la densidad aparente del polvo es 0.88 g/cc. El producto en polvo contiene cerca del 2% de un subproducto con radicales acetilo.

Las características adhesivas del producto son superiores a las de los adhesivos dentales comerciales. (7, 8, 10, 13, 24, 31).

Ejemplo VII.- Se carga el reactor con 950 partes de agua y se calienta a 70°C. Con agitación y a esta temperatura, se agregan 50 partes de un copolímero PVME/AM que tenga una viscosidad específica entre 1.2 y 1.8. Se continúa agitando y calentando hasta que la temperatura de la solución llegue a 90°C, la cual se mantiene hasta tener una solución transparente (menos de 15 minutos). Se deja enfriar a temperatura ambiente. Se hace una solución con 42 partes de acetato de calcio en 250 partes de agua y una solución con 61.5 partes de acetato de sodio en 250 partes de agua. Las soluciones acuosas de acetato de calcio y de acetato de sodio se agregan a temperatura ambiente y agitando a la solución transparente del copolímero PVME/AM. La sal parcial de calcio y sodio del copolímero PVME/AM se precipita con dos volúmenes de alcohol metílico. El precipitado se separa por filtración, se lava con un volumen de alcohol metílico, se vuelve a filtrar. La torta del filtro se seca a 60°C con aire durante 24 horas.

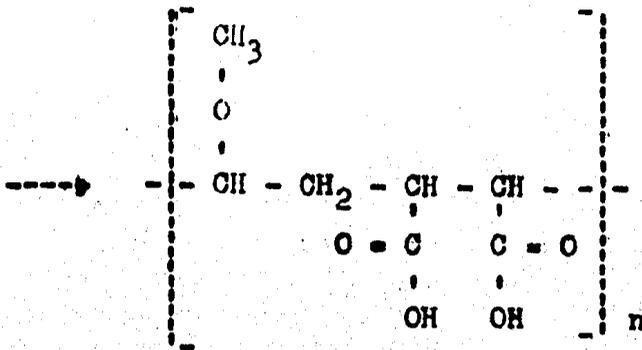
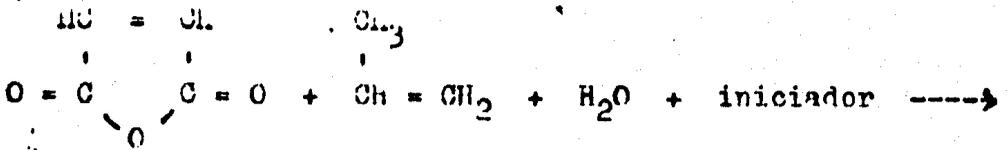
y después a 85°C en un horno al vacío. El producto seco se muele y se tamiza por malla #200.

El rendimiento es de 60 partes (más del 90% del rendimiento teórico) de un polvo blanco compuesto esencialmente de la sal parcial de calcio y sodio del copolímero PVME/AM con 35% de los grupos carboxílicos iniciales sin reaccionar, una relación de equivalentes Ca/Na de 0.5/0.134 por cada grupo carboxílico, una densidad aparente de 0.92 g/cc y un pH de 6.2 para una concentración de 1% en peso del polvo en agua. El producto contiene cerca del 2% de un subproducto acetilado que no le impide que sus propiedades sean superiores a las de los adhesivos comerciales.

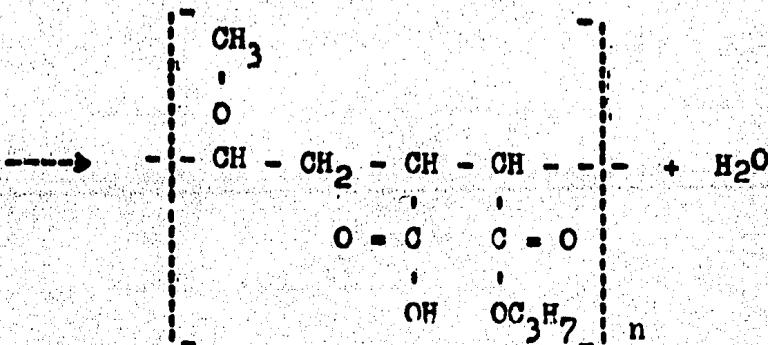
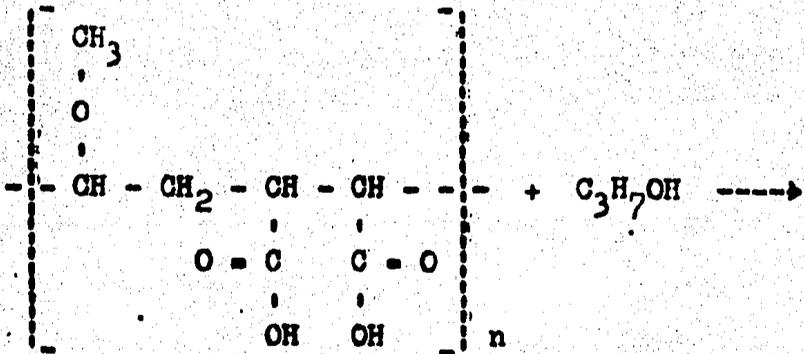
La mezcla de sales parciales de copolímeros PVME/AM puede usarse directamente como adhesivo dental, pero por razones estéticas o económicas es preferible combinarla con otros materiales y presentar el producto final como polvo o crema. En todas las formulaciones la mezcla de sales parciales es el componente principal y debe ser más del 40% del total, para que el adhesivo dental tenga propiedades superiores. Si ese porcentaje es menor, la calidad del adhesivo va bajando hasta llegar a tener un efecto adhesivo transitorio y débil, cuando la mezcla de sales es sólo el 15% del producto formulado.

Reacciones de obtención.-

1).-



2).-





La producción del copolímero polivinil metil éter - maleato de sodio y calcio se puede comparar con la de la resina que se hace en la planta localizada en el Municipio de Villagrán, Estado de Guanajuato. Es un copolímero de acetato de vinilo y monoisobutil éster del ácido maleico. Esta resina tiene como características que es insoluble al agua, pero al neutralizarse se disuelve totalmente en agua dando gran viscosidad. Al reprecipitarla con ácido, se forma una película continua, transparente, de cierta flexibilidad y muy adherente a un sinnúmero de superficies, secas o mojadas.

Para su obtención se sigue el método de polimerización en suspensión, dado que es muy conveniente para el manejo final, la presentación granular. El proceso es de mucha precisión y se tienen que controlar todos los factores que intervienen en la copolimerización para lograr un producto de calidad constante. Todo el equipo es vidriado o de acero inoxidable para evitar contaminaciones. Las materias primas son anhídrido maleico, acetato de vinilo y alcohol isobutílico.

Las variables de este proceso son:

- Medio de suspensión. Se utiliza agua como medio. La cantidad debe ser lo suficientemente grande para evitar que las partículas de monómeros suspendidas no tiendan a unirse, lo que daría un tamaño de partícula mayor.
- Emulsificante. Los monómeros son insolubles en

agua por lo que se requiere de un emulsificante para lograr dispersarlos en el medio. La proporción de emulsificante debe ser mínima porque si la dispersión es muy fina puede formarse un copolímero en emulsión, que no podría separarse del medio acuoso.

- Suspensor. Para reducir la tendencia a que se unan las partículas dispersadas de los monómeros, se aumenta la viscosidad del medio acuoso con productos como la carboximetil celulosa o el alcohol polivinílico.

- Revoluciones por minuto del agitador del reactor. El tamaño de la partícula de los monómeros suspendidos en el medio acuoso es el que determina el tamaño de la partícula del producto. Si es demasiado pequeño, el producto es pulverulento; si no es homogéneo, se obtiene como producto final un polvo con partículas de diversos tamaños. Para conseguir un tamaño homogéneo y constante, es esencial, además de los factores anteriores, controlar exactamente la agitación en el reactor durante todo el tiempo de la polimerización. Una velocidad menor de la adecuada producirá resina de grano grueso y una velocidad mayor, dará polvo.

- Iniciador. Se usa una mezcla de iniciadores que proporcionan radicales libres a muy baja temperatura y durante todo el tiempo que dura la reacción. Este tipo de iniciador es el más adecuado para obtener un polímero de alto peso

molecular que da viscosidad alta en solución.

- Temperatura de polimerización. La reacción es fuertemente exotérmica y si no se controla se forman polímeros distintos al que se desea o se polimeriza toda la masa reaccionante dando un elastómero insoluble que atrapa las aspas del reactor e impide su funcionamiento. El uso del iniciador adecuado permite que la polimerización se lleve a cabo a una temperatura baja y por medio de enfriamiento se mantiene esta temperatura hasta completar la polimerización. Se utiliza una gráfica predibujada en el registrador de tempertura, para que todos los lotes de resina se hagan a la misma temperatura y durante el mismo tiempo. Este mismo método de la gráfica predibujada de temperatura-tiempo, se emplea para la obtención del monoisobutil éster del ácido maleico, que es uno de los monómeros que se usa en la copolimerización con el acetato de vinilo. Al controlar la temperatura se impide la formación de dímeros o trímeros que darían otro tipo de copolímero.

- Orden de agregado de los reactivos al reactor.

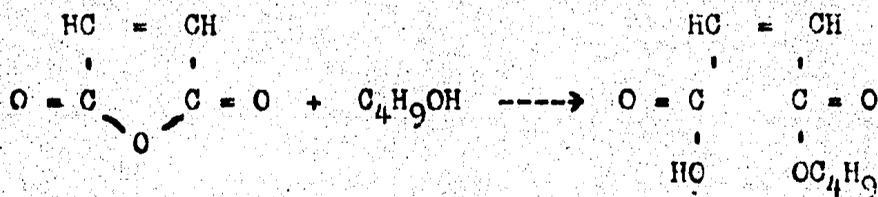
Si se agregaran todos los monómeros al reactor antes de empezar el calentamiento, habría el peligro de que al llegar a la temperatura de reacción ésta sería incontrolable porque es tan exotérmica que es imposible enfriar con la rapidez necesaria para evitar que se polimerice todo el contenido del reactor. Esto se evita agregando poco a poco uno de los

monómeros a la masa reaccionante cuando ya se alcanzó la temperatura de reacción. En esta forma es posible mantener la temperatura marcada en la gráfica predibujada, mediante la circulación de agua fría en la chaqueta del reactor.

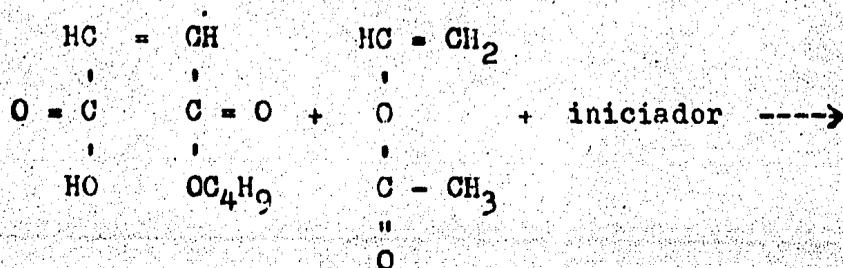
- Terminación de la reacción. Al acabar de agregar los monómeros se aumenta la temperatura, refluendo el destilado para que termine la copolimerización. Posteriormente se procede a destilar el excedente de acetato de vinilo. El sólido obtenido se lava, se filtra y se seca en secador de lecho fluidizado. Ya seco se neutraliza para hacer la sal de sodio soluble o se deja como resina ácida insoluble en agua.

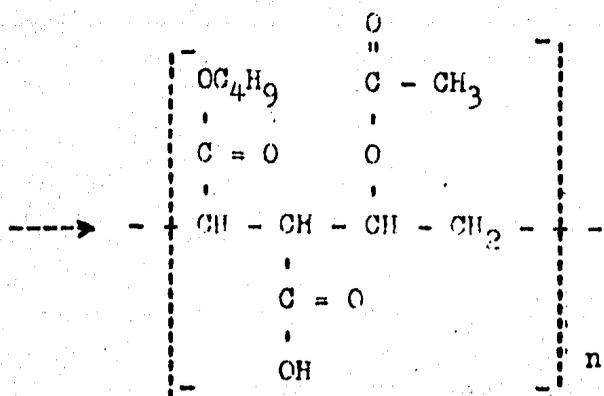
Reacciones de obtención.-

1).-

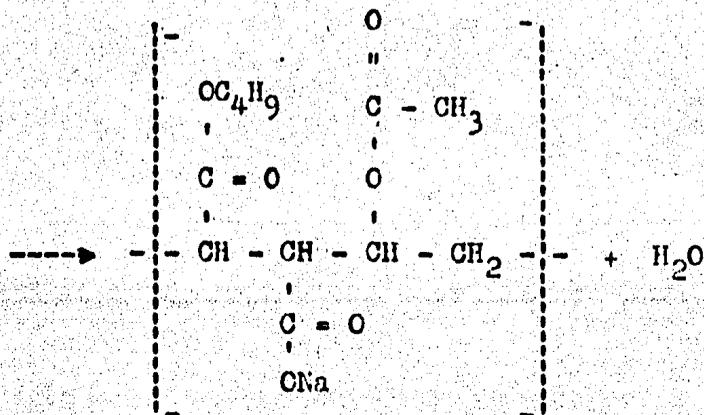
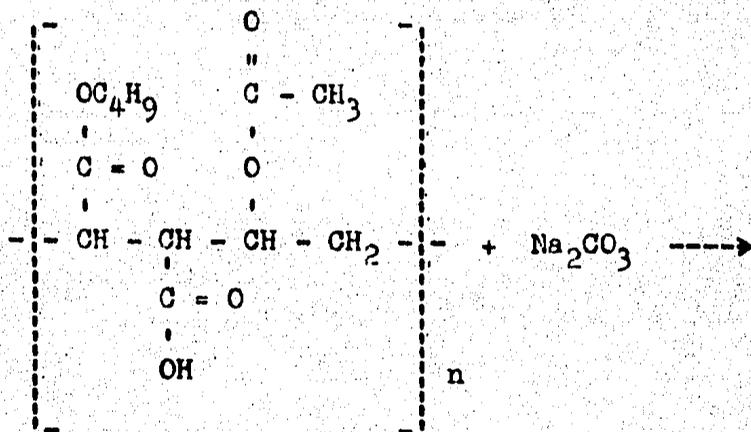


2).-





3).-



IV.- PRUEBAS DE CONTROL ANALITICO DEL COPOLIMERO  
PVME/AM Y SUS SALES.

El copolímero PVME/AM y sus sales dobles de sodio y calcio se someten a varios análisis para cerciorarse de que sus propiedades son las adecuadas para ser usadas como base para estabilizadores dentales. Los intervalos para establecer las especificaciones son empíricos, basados en las pruebas que han dado mejor resultado para el fin mencionado.

Los análisis son los siguientes:

- 1 - Número ácido.
- 2 - Índice de saponificación.
- 3 - Prueba de malleo.
- 4 - Viscosidad.
- 5 - Densidad aparente.

1 - NUMERO ACIDO.-

Definición.

El índice de acidez o número ácido es la medida de los ácidos libres. Se expresa como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos en un gramo de muestra.

Principio.

La muestra se disuelve en un disolvente apropiado y se neutraliza titulando con una base fuerte de normalidad conocida.

Procedimiento.

Se disuelve la muestra en baño de vapor en un matraz Erlenmeyer de 250 ml con 50 ml de alcohol neutro. Se adicionan 0.5 ml de fenolftaleína en solución. Si no se disuelve la muestra con baño de vapor, se conecta el matraz a reflujos a disolución total de la muestra. Colocar perlas de ebullición para evitar turbulencia.

Con la muestra ya disuelta en alcohol se titula en caliente con hidróxido de potasio 0.1 N hasta la primera coloración rosa que permanezca 30 segundos.

Cálculo.

$$\text{NUMERO ACIDO} = \frac{\text{ml de KOH} \times N \times 56.1}{\text{peso de la muestra en g}}$$

## 2 - ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN.

### Definición.

Se define como índice de saponificación o número de saponificación a la medida de ácidos libres y grupos éster saponificables. Se expresa como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para que reaccione con un gramo de muestra.

### Principio.

La muestra se disuelve en un disolvente apropiado y se calienta con un exceso de solución alcalina hasta que se completa la saponificación. La cantidad total de álcali que se añadió inicialmente y la cantidad en exceso sin reaccionar se miden por medio de una titulación con un ácido de normalidad conocida. La diferencia entre ambas alcalinidades es la cantidad consumida en la reacción.

### Procedimiento.

Se pesa la muestra según el índice de saponificación esperado, se coloca en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y con una pipeta volumétrica se añaden 50 ml de una solución de potasa alcohólica. Al mismo tiempo se corre un blanco que contenga 50 ml de la solución de potasa alcohólica medidos con la misma pipeta volumétrica en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

Se colocan los matraces a reflujo durante 2 horas

para una completa saponificación. (Colocar perlas de ebullición para hervir sin turbulencias).

Después del tiempo de reflujo se lava el refrigerante con alcohol neutro caliente, se desconectan los entruces de los refrigerantes y se añade 1 ml de solución de fenolftaleína a cada uno. Se titulan en caliente con ácido clorhídrico 0.5 N hasta que la coloración rosa desaparece y permanezca incolora durante 30 segundos.

Cálculos.

$$\text{INDICE DE SAPONIFICACION} = \frac{(B - A) \times N \times 56.1}{\text{peso de la muestra en g}}$$

donde:

B = ml de ácido clorhídrico 0.5 N que se ocupó en el blanco.

A = ml de ácido clorhídrico 0.5 N que se ocupó en la muestra.

---

TABLA DE PESOS DE MUESTRA

<u>INDICE DE SAPONIFICACION ESPERADO</u>	<u>PESO DE MUESTRA EN G</u>
0 - 4	20
40 - 60	12 - 15
60 - 100	7 - 10
100 - 180	4 - 6
180 - 250	3 - 4
250 - 350	2 - 3
arriba de 350	1 - 2

3 - PRUEBA DE MAISEO.

Principio.

La distribución del tamaño de partícula de una muestra representativa de polvo, se determina por el malleo sistemático sobre tamices de acuerdo a las especificaciones.

Procedimiento.

- 1.- Pesarse los tamices que se requieran.
- 2.- Se acomodan de tal manera que el tamiz de mayor abertura esté encima y el de menor abertura abajo.
- 3.- Se pesan 50 g de muestra y se pasa cuantitativamente a los tamices.
- 4.- Se cubren con la tapa y se colocan en la máquina agitadora por 5 minutos.
- 5.- Cuando la máquina para, se quita la tapa y se pesan los tamices.

Cálculo.

$$\% \text{ POLVO EN CADA TAMIZ} = \frac{\text{peso del tamiz después de agitado} - \text{peso de la tara}}{50} \times 100$$

#### 4 - VISCOSIDAD. - (método viscosímetro Brookfield)

##### Definición.

La viscosidad de un producto es la resistencia a la deformación o a fluir. Esta viscosidad está en función de la estructura molecular del material, la cual se afecta con la temperatura.

##### Principio.

La viscosidad medida con el viscosímetro Brookfield es la penetración de una aguja en rotación a una velocidad constante mientras está adentro del material a prueba. La temperatura debe ser de 25°C y se reporta la lectura en centipoises.

##### Procedimiento.

La muestra se ajusta a 25°C en un vaso que contenga un mínimo de 400 ml de muestra.

Se coloca la muestra en el vaso evitando que se formen burbujas. Si se forman se deja la muestra en baño a 25°C hasta que se salgan. Se pone la muestra abajo del viscosímetro. Se ajusta a la altura necesaria. Se determina la aguja y la velocidad según la viscosidad esperada. Se coloca la aguja en la muestra introduciéndola con una inclinación de 45° para evitar meter burbujas en la muestra. Se atornilla la aguja en el soporte, se conecta el interruptor y se deja que corra de tres a cuatro vueltas hasta obtener lectura constante. Se presiona el marcador de lectura para tomarla correctamente. Se a

paga el interruptor del viscosímetro y se lava la aguja.

Cálculos.

$$\text{Viscosidad Cps} = R \times F$$

donde:

R = lectura en la escala de 0 a 100.

F = factor de multiplicación.

TABLA DE FACTORES DE MULTIPLICACION

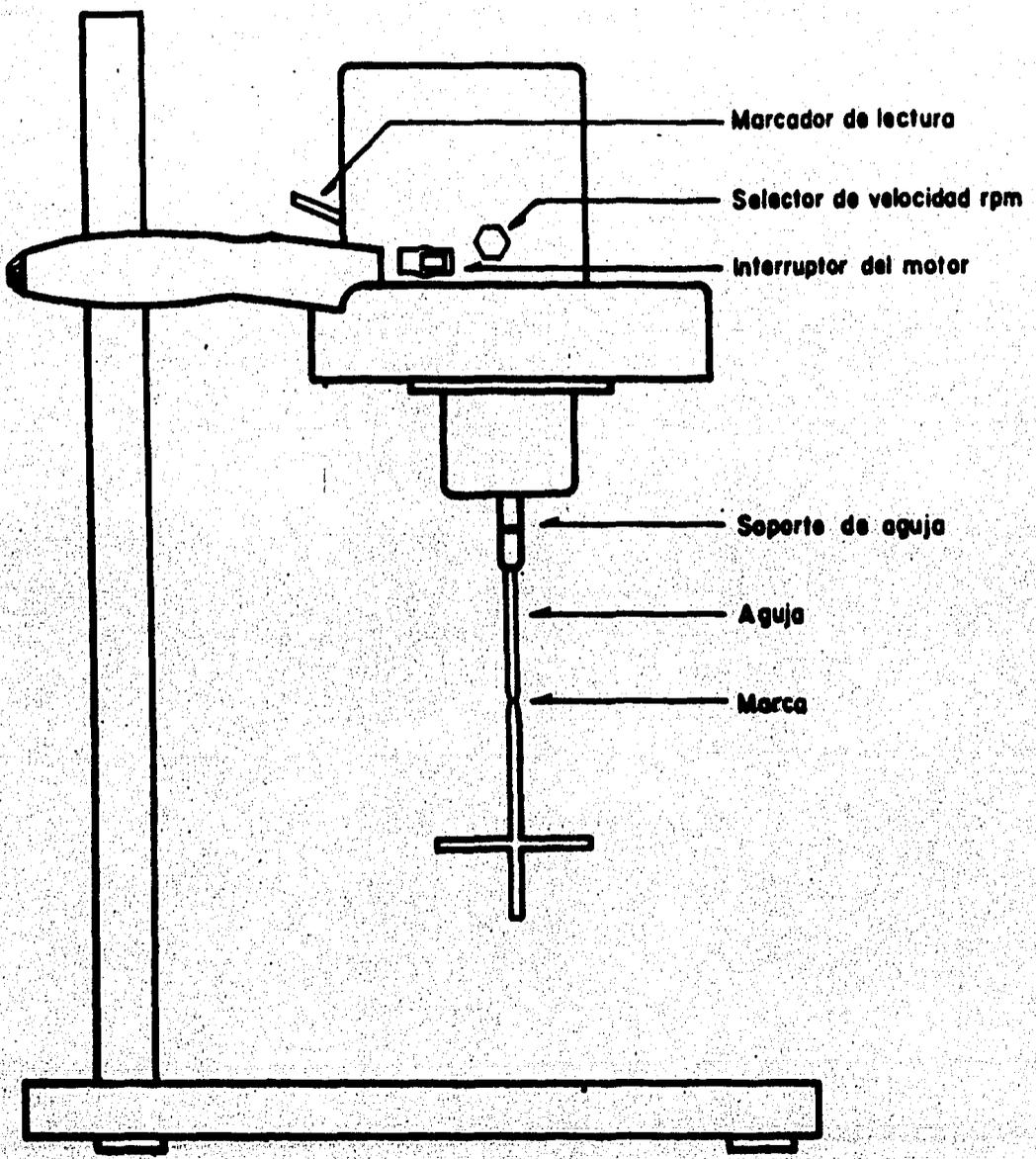
AGUJA	20 rpm	10 rpm	4 rpm	2 rpm
1	5	10	25	50
2	20	40	100	200
3	50	100	250	500
4	100	200	500	1,000
5	200	400	1,000	2,000
6	500	1,000	2,500	5,000
7	2,000	4,000	10,000	20,000

TABLA DE VISCOSIDADES EN CPS.

VELOCIDAD RPM	AGUJAS						
	1	2	3	4	5	6	7
20	500	2M	5M	10M	20M	50M	200M
10	1M	4M	10M	20M	40M	100M	400M
4	2.5M	10M	25M	50M	100M	250M	1MM
2	5M	20M	50M	100M	200M	500M	2MM

M = 1,000      MM = 1'000,000

### Viscosímetro de Brookfield



## 5 - DENSIDAD APARENTE.

### Definición.

Densidad aparente es el peso por unidad de volumen de material sólido.

### Principio.

Un peso dado de material en polvo empacado uniformemente da volumen constante. La densidad aparente se calcula en términos de peso por unidad de volumen.

### Procedimiento.

Se pesan 40 g de la muestra en polvo y se transfieren cuantitativamente a una probeta graduada de 250 ml. Si el volumen de los 40 g es mayor que los 250 ml se debe tomar una muestra de 30 g.

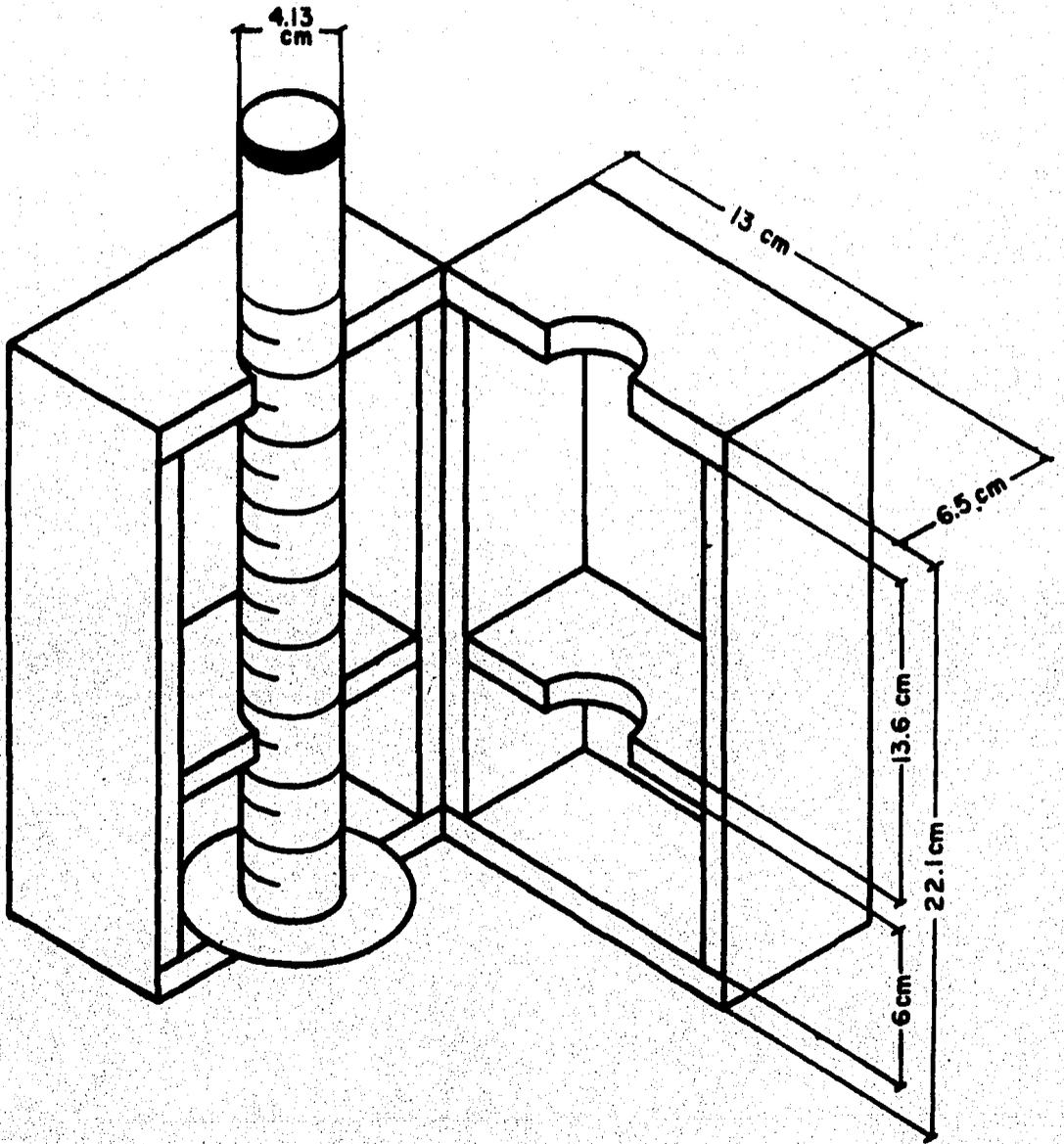
Se tapa la probeta con un tapón de hule para que no haya pérdidas de polvo durante el proceso de levantar y dejar caer la probeta para que se vaya asentando el polvo e ir sacando el aire que existe en el interior de la muestra. Todo esto se efectúa en la caja para el asentamiento de la muestra. El levantamiento está limitado por las medidas de la caja. El número de levantamientos deben ser 30 por minuto, es decir, 1 por cada 2 segundos. Esta operación se repite hasta obtener una lectura constante del volumen ocupado por el material dentro de la probeta.

Cálculos.

$$\text{DENSIDAD APARENTE} = \frac{\text{peso de la muestra en g}}{\text{volumen final en ml}}$$

(g/ml)

### Caja de Asentamiento para Cálculo de Densidad Aparente



(37).

## V.- APLICACIONES O FORMULACIONES.

Los compuestos apropiados para la formulación del estabilizador dental basado en las sales parciales del PVME/AM, se caracterizan por ser no reactivos y compatibles con las sales parciales mencionadas, no tóxicos y no irritantes en las cantidades y condiciones de uso normal. Estos compuestos pueden pertenecer a alguna de las siguientes clases: colorantes, saborizantes, estabilizadores de pH, bactericidas, fungicidas, desodorantes especiales y perfumes, suspensores, dispersantes, rellenos inertes, vehículos para las composiciones en crema como petrolato, aceite mineral, etc. y otros compuestos hidrofílicos que forman gel, como la carboximetilcelulosa.

Las formulaciones del estabilizador dental que se está estudiando, deben contener por lo menos 25% y preferentemente más del 40% de las sales parciales y el resto a 100% formado por los materiales mencionados en el párrafo anterior. (13, 18). Todas las formulaciones se preparan básicamente mezclando todos los componentes hasta obtener un producto homogéneo.

Ejemplo I.- La siguiente crema estabilizadora dental se prepara mezclando todos los ingredientes:

Sal parcial de sodio y calcio del éster parcial isopropílico del copolímero PVME/AM (preparado como en el Ejemplo I del

Capítulo III) - - - - -	50 partes
Aceite mineral U.S.P. - - - - -	15 "
Petrolato U.S.P. - - - - -	35 "
Agente antibacteriano no tóxico	
(8-hidroxiquinolina) - - - - -	0.35 "
Color escarlata comestible,	
soluble en aceite - - - - -	0.002 "

De esta mezcla se obtiene una crema tersa homogénea que puede envasarse en tubos flexibles y exprimirse directamente sobre la superficie de una placa dental. Los resultados son más satisfactorios que los de las cremas o polvos adhesivos comerciales. (13).

Ejemplo II.- Se prepara un polvo estabilizador dental mezclando los componentes siguientes:

Sal parcial de calcio y sodio del copolímero PVME/AM (obtenido como en el Ejemplo VI del Capítulo III)--	70 partes
Relleno inerte (carbonato de calcio en polvo -	30 "
Sabor (aceite de menta) - - - - -	0.01 "

Los resultados de este polvo adhesivo también fueron mejores que los de los productos comerciales. (13).

Ejemplo III.- En este ejemplo se presentan diferentes cantidades de la mezcla de sales parciales así como de los otros componentes, para obtener la crema o el polvo adhesivo dental. El compuesto estabilizador principal es la mezcla de sales parciales del copolímero PVME/AM prepa-

parada como en los Ejemplos I y VI del Capítulo III. La mezcla de sales parciales es del 25 al 99% de la composición. Se completa la formulación con uno o más componentes tomados de la siguiente lista:

	<u>Partes <sup>a</sup></u>
Carbonato de calcio ultrafino - - - - -	0 a 50
Silicato de calcio hidratado - - - - -	0 a 50
Petrolato U.S.P. - - - - -	0 a 40
Aceite mineral U.S.P. - - - - -	0 a 40
Palmitato de isopropilo - - - - -	0 a 5
Estearato de isopropilo - - - - -	0 a 1
Hexil resorcinol U.S.P. - - - - -	0 a 1
Hexaclorofenol, 2, 2' metilen bis (3, 4, 6 - triclorofenol) - - - - -	0 a 1
8 - hidroxiquinoleina U.S.P. - - - - -	0 a 1
Aceite de menta - - - - -	0 a 0.05
Aceite de yerbabuena - - - - -	0 a 0.05
Aceite de clavo - - - - -	0 a 0.05
Colorante comestible escarlata - - - - -	0 a 0.05
Colorante comestible anaranjado - - - - -	0 a 0.05

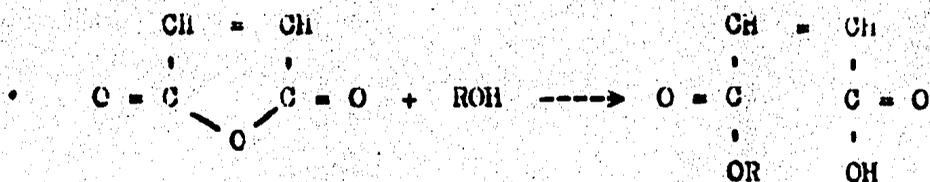
Las composiciones que contienen 25 partes de la mezcla de sales parciales y el resto de los componentes seleccionados de la lista anterior, dan estabilización durante períodos equivalentes o mayores que los proporcionados

por los productos comerciales; las que contienen 40 o más partes de las sales parciales, dan definitivamente una estabilización dental superior. Una composición con 15 partes de las sales parciales da un efecto estabilizador débil y transitorio mientras que la que contiene sólo 1 parte no presenta ni siquiera efectos estabilizadores.

Se hicieron pruebas en personas con las diferentes composiciones de la mezcla de sales parciales del copolímero PVME/AM por períodos de hasta 8 meses, con por lo menos una aplicación diaria del estabilizador. Durante las pruebas ninguno de los sujetos presentó síntomas de haber estado en contacto con materiales tóxicos, narcóticos o venenosos. Además no hubo ninguna evidencia de sensibilización o alergia. No se encontró ningún caso de daño a la placa dental. (13).

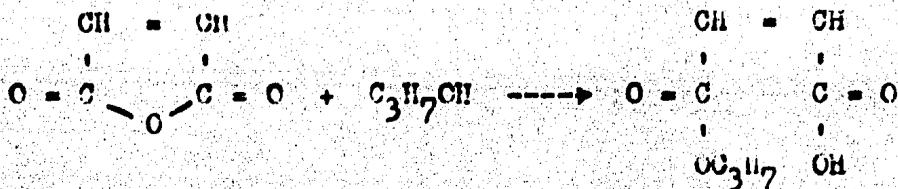
VI - CONCLUSIONES.

Al comparar las reacciones de obtención del copolímero polivinil metil éter - maleato de sodio y calcio y de la resina que se fabrica en Villagrán, se ve que en esta última se usa el hemiéster isobutílico del ácido maleico como monómero en la copolimerización y en el primero se forma el éster isopropílico a partir del copolímero. Las esterificaciones son reacciones reversibles y es necesario retirar el agua, producto de la reacción, para desplazar el equilibrio, que nunca da conversión de 100%. En cambio, en el caso de los hemiésteres del ácido maleico a partir del anhídrido maleico y un alcohol, la reacción es espontánea, fuertemente exotérmica y cuantitativa:

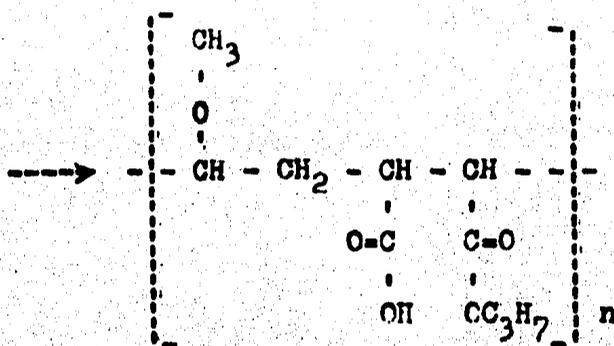
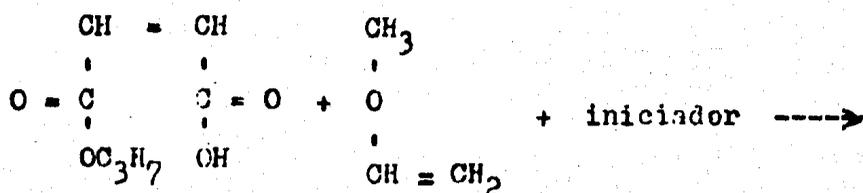


Considerando lo anterior, una forma de obtener las sales del copolímero objeto de esta tesis, es la siguiente:

1).- Formar el hemiéster isopropílico del anhídrido maleico:



2).- Con este hemiéster y vinil metil éter como monómeros, obtener el copolímero:



3).- Finalmente neutralizar el copolímero anterior con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para obtener las sales dobles de Na y Ca.

Presenté este estudio a la dirección de la planta de Villagrán y actualmente está en proceso de evaluación para la posible fabricación de las mencionadas sales del copolímero PVME/AM, por haberlo considerado viable y aprovechar consecuentemente el equipo ya instalado.

VII BIBLIOGRAPHIA.-

- 1.- Atwood, Francis C. et al. Elastic alkyl acrylate polymers.  
Patent U.S.A. 2'398,350 Abr. 16, 1946.
- 2.- Baer, Massimo. Polymerization of vinyl halides in an aqueous dispersion. Patent U.S.A. 2'483,960 Oct. 4, 1949.
- 3.- Barrett, Gerald R. Continuous polymerization process and resulting products. Patent U.S.A. 2'675,370 Abr. 13, 1954.
- 4.- Berg et al. Patent U.S.A. 2'256,562 Ago. 22, 1944.
- 5.- Billmeyer, Fred W.  
Text book of polymer science.  
Ed. Interscience Publishers John Wiley and Sons.  
1a. ed. New York 1962 pag. 338 - 348.
- 6.- Brubaker, Merlin M. et al. Rapid polymerization process.  
Patent U.S.A. 2'462,354 Feb. 22, 1949.
- 7.- Bryant, Harold W. Maleic anhydride - vinyl acetate copolymers. Patent U.S.A. 2'522,775 Sept. 19, 1950.
- 8.- Carlson, Earl J. Preparation of plastic condensable alkyl acrylate polymers and subsequent elastocondensation thereof. Patent U.S.A. 2'726,230 Dic. 6, 1955.
- 9.- D'Alelio M.  
Fundamental principles of polymerization.  
John Wiley and Sons.  
1a. ed. New York 1952 pag. 189 - 198.
- 10.- De Nie, W. L. Process for emulsion polymerization of

- vinylidene compounds. Patent U.S.A. 2'537,334 Jan. 9, 1951.
- 11.- Fikentscher. Patent U.S.A. 2'303,951 Nov. 28, 1944.
- 12.- Gaylor, Peter U. Apparatus for continuous dewatering of a fluid raw material to dispersed solid. Patent U.S.A. 2'378,138 Jun. 12, 1945.
- 13.- Germann, Donald P. et al. Stabilizer for dentures. Patent U.S.A. 3'003,988 Oct. 10, 1961.
- 14.- Hagedorn. Patent U.S.A. 2'045,080 Jun. 26, 1936.
- 15.- Hanford, E. Polymerizing olefins with other polymerizable organic compounds. Patent U.S.A. Mar. 19, 1946.
- 16.- Hedrick, Ross M. and Mowry, David T. Soluble calcium salt of a copolymer of vinyl acetate and mono-ester of maleic acid. Patent U.S.A. 2'652,380 Sep. 15, 1953.
- 17.- Hauer, Werner. Polymerizing vinyl chloride mixtures. Patent U.S.A. 2'179,040 Nov. 7, 1938.
- 18.- Hine, K. Maynard.  
Review of dentistry questions and answers.  
7th. edition.  
The C. V. Mosby Co. 1979.
- 19.- Hirst, E. L. and Dunstan, Sonia. The structure of Karaya gum. J. Chem. Soc. 2332, (1953).
- 20.- Fryling, Charles F. Prevention of rubbery deposits during manufacturing of synthetic rubber. Patent U.S.A. 2'392,585 Jan. 8, 1946.

- 21.- Hunter, Melvin J. and Bauman, Wm. C. Carboxylated resins for alkaline earth metal absorption. Patent U.S.A. 2'471,818 May, 31, 1949.
- 22.- Hunter, Melvin J. and Bauman, Wm. C. Recovering magnesium ions from brine. Patent U.S.A. 2'409,861 Oct. 22, 1946.
- 23.- Lundquist, William E. Maleic anhydride terpene condensation products. Patent U.S.A. 2'383,399 Aug. 21, 1945.
- 24.- Neher, Harry T. et al. Stabilizing aqueous dispersions of solid polyvinyl acetate. Patent U.S.A. 2'339,184 Jan. 11, 1944.
- 25.- Mc Aleny, Ambrose et al. Curing substituted monocolefin hydrocarbon polymers with multivalent metal salts. Patent U.S.A. 2'416,060 Feb. 18, 1947.
- 26.- Norman, Arthur G. Studies on the gums. Biochem J. 25 200 (1937).
- 27.- Odian, George.  
Principles of polymerization.  
2nd. ed. John Wiley and Sons, Inc. 1981 pag. 286 - 288.
- 28.- Rein, Herbert. Sizing textile material such as viscose rayon. Patent U.S.A. 2'183,226 Dec. 12, 1939.
- 29.- Sauser, Doran E. Vulcanization of synthetic rubber. Patent U.S.A. 2'395,506 Feb. 26, 1946.
- 30.- Smith, Ralph C. Artificial cellulose filaments or film such as those formed from solutions of viscose. Patent

- U.S.A. 2'334,358 Nov. 16, 1943.
- 31.- Boday, Frank J. Controlling polymerization reactions.  
Patent U.S.A. 2'375,526 May 8, 1945.
- 32.- Markwathner, Ronald H. et al. Heat curable plastic  
polymers derived from 2-chloro-1-3-butadiene and the  
like. Patent U.S.A. 2'234,204 Mar. 11, 1941.
- 33.- Stoops et al. Enamel coating of metals such as copper  
wire. Patent U.S.A. 2'324,739 Jul. 20, 1943.
- 34.- Verburg, Robert M. Process for interpolymerization of  
maleic anhydride with vinyl alkyl ethers. Patent U.S.A.  
2'782,182 Feb. 19, 1957.
- 35.- Voss et al. Artificial resins and process of making  
them. Patent U.S.A. 2'047,398 Jul. 14, 1936.
- 36.- Wildish, Myron F. et al. Adhesive from monoethylenically  
unsaturated dicarboxylic acid salt polymer. Patent U.S.A.  
2'667,462 Jan. 26, 1954.
- 37.- T.G.A. Method No 12 issued 6/1/42.
- 38.- Instructions Booklet, Brookfield Synchroelectric  
viscometer, Multi-speed model RUP, Brookfield Engineering  
Laboratories.
- 39.- Technical bulletin from Wyandotte Chemical Corp.
- 40.- U.S. Pharmacopeia XX.