

171052



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case 7197

171052

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS FUNDIDOS DE RESINA SINTETICA".

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres S.W.1. Inglaterra.

Este invento se refiere a mejoras en, o relativas a, los artículos fundidos de resina sintética, especialmente artículos fundidos de resina sintética, transparentes. Por artículo de resina se entiende en este caso, un artículo constituido esencialmente por un compuesto etenoide polimerizado, sólido, obtenido por la polimerización de uno o más compuestos etenoides líquidos, que contengan el grupo  $\text{CH}_2=\text{C}$ , estando prácticamente libre de enlaces dobles el compuesto polimerizado. En toda esta Memoria, estos compuestos etenoides líquidos se denominarán "monómeros". Son monómeros adecuados los esteres de ácido acrílico y de los ácidos acrílicos sustituidos, el acetato de vinilo, el estireno y los compuestos



171052

vinílicos análogos.

- La contracción de volumen experimentada por las sustancias monoméricas en el curso de su polimerización (por ejemplo
15. alrededor del 21% en el caso de metacrilato de metilo) hace difícil polimerizar un monómero, de modo tal que el polímero lle
- ne completamente la célula o molde en que se funde. Esta contracción puede reducirse disminuyendo la cantidad de monómero
20. que haya que polimerizar, por ejemplo, por la polimerización parcial del monómero inicial antes de introducirlo dentro de la célula de fundición, o por el uso de un jarabe que contenga una solución de polímero en monómero. Sin embargo, ya un jarabe que contenga nada más que el 10% de polímero es general
25. mente tan viscoso que no puede verterse fácilmente a pesar de que solo significa un 10% de disminución en la cantidad de monómero que debe polimerizarse, con una reducción correspondiente en la contracción. Se han usado las mezclas pastosas de monómero y polímero conteniendo elevadas proporciones de polímero y por este medio se ha reducido grandemente la proporción
30. de monómero a polimerizar. Estas mezclas no pueden verterse, pero pueden obligarse a penetrar en el molde o prepararse in situ en el mismo. Si no se toman precauciones especiales, sin embargo, la pieza fundida será granulosa y productos que de
35. otro modo serían transparentes, resultarán solo translúcidos debido a la falta de homogeneidad de la mezcla de fundición.

- En la solicitud de Patente inglesa n° 9.821/42 se intenta vencer esta falta de homogeneidad y se reivindica un procedimiento para la producción de una resina sintética fundida,
40. que comprende el introducir dentro de un molde una mezcla de 35 a 54 partes, en volumen, de partículas de un compuesto etenoide sólido polimerizado -prácticamente todas ellas capaces de atravesar el tamiz de 20 mallas y de ser retenidas por el de 50 mallas- y de 65 a 46 partes en volumen de un monómero



45. eteroide líquido que sea un disolvente para dicho compuesto etenoide polimerizado, teniendo esta mezcla una viscosidad tal que una bola de 6.35 mm. de diámetro, de acero, tarde de 14 a 20 segundos en descender 254 mm. en un tubo de diámetro interior superior a 63.5 mm. lleno de dicha mezcla; el mantener ésta en el molde citado en condiciones de no-polimerización hasta que se ha homogeneizado por lo menos en parte, y el someter luego dicha mezcla, en el molde indicado, a condiciones de polimerización, hasta que su componente monomérico se haya polimerizado prácticamente. Los tamaños de las mallas de las telas de los tamices que se indican en esta Memoria, 55. figuran en el "Manual de Física y Química" 27ª edición, 1943-44, página 2.489.

- Este procedimiento no es completamente satisfactorio, especialmente cuando la mezcla a homogeneizar contiene un catalizador de termopolimerización. En tal caso, la fase de homogeneización debe realizarse a baja temperatura -por ejemplo, la ambiente- en lo cual puede tardarse un tiempo considerable, 60. e el grado de homogeneidad es pequeño. Incluso a la temperatura ambiente o suavemente elevada, estas composiciones catalizadas se polimerizan a menudo con relativa rapidez y solo puede 65. de conseguirse la homogeneización parcial.

El objeto de este invento es proporcionar un método por medio del cual las pastas monómero-polímero pueden homogeneizarse rápidamente sin polimerización apreciable.

70. De acuerdo con este invento, se ha observado que pueden obtenerse artículos fundidos de resina sintética, por un procedimiento que comprende las fases de homogeneizar a temperaturas comprendidas entre 50° C. y 80° C. una mezcla de 35 a 80 partes en volumen de un compuesto etenoide polimerizado, sólido, 75. do, pulverizado, y de 65 a 20 partes en volumen de un monómero



- líquido o de una mezcla de monómeros que sea un disolvente para el compuesto etenoide polimerizado y tenga, disuelto o uniformemente dispersado, uno o varios catalizadores de fotopolimerización, estando prácticamente exentos de peróxidos u otros catalizadores de termopolimerización los componentes sólido y líquido de la mezcla a homogeneizar, y de polimerizar el compuesto etenoide hasta el estado sólido, por medio de rayos luminosos. Se prefiere que el compuesto etenoide sólido polimerizado esté en forma pulverulenta tal que atraviese el tamiz de 20 mallas y quede retenido por el de 50 mallas. Se prefiere también que el compuesto polimerizado sea un polímero del monómero o monómeros usados.
- 80.
- 85.

- Como catalizadores de fotopolimerización es muy satisfactorio de 0.1% a 0.5% en peso de benzoina, acetato de uranilo o nitrato de uranilo, o 5% en peso de alcohol bencílico; todos los porcentajes están basados en el contenido de monómero de la mezcla a homogeneizar. Pueden también añadirse a la mezcla de fundición o moldeo otros ingredientes tales como plastificadores, tintes e inhibidores de polimerización, siempre que no impidan que la polimerización se active por los rayos luminosos.
- 90.
- 95.

- La fase de homogeneización puede realizarse calentando la mezcla antes indicada, en la célula en que ha de fundirse o moldearse. Sin embargo, puede ser más conveniente llevar a cabo esta fase en un depósito distinto y luego obligar al producto -parecido a jalea espesa- a que pase a la célula de moldeo. Con mezclas que tengan un elevado contenido de monómero, esta fase puede realizarse con mayor rapidez en cualquier forma convencional de mezclador que sea suficientemente resistente para agitar las soluciones viscosas formadas. Sin embargo, este último método tiende a introducir en la mezcla burbujas de aire que son muy difíciles de eliminar.
- 100.
- 105.



La fase de polimerización puede realizarse por manan-  
tiales luminosos tales como la luz diurna, una lámpara de va-  
110. por de mercurio o una lámpara de arco voltaico. La temperatu-  
ra a que esta fase se realiza, depende del monómero que se po-  
limeriza. La zona corriente de temperaturas es desde la tempe-  
ratura ambiente hasta 100° C. Cuando el monómero es metacri-la  
to de metilo, la temperatura debe mantenerse relativamente  
115. constante, dentro de la zona limitada por la temperatura am-  
biente y los 85° C. con objeto de controlar la polimerización  
y evitar la presencia de burbujas o estrías.

Se ha comprobado que, para obtener por el procedimien-  
to a que este invento se refiere, artículos fundidos de resi-  
120. na sintética que tengan el grado máximo de suavidad y la míni-  
ma tendencia a torcerse en condiciones de empleo, los artícu-  
los fundidos deben calentarse a una temperatura comprendida  
entre 100° C. y 130° C. durante un período de 30 a 120 minu-  
tos. Este tratamiento calorífico se lleva a cabo muy satisfac-  
125. toriamente en el molde en que los artículos se funden.

Este invento se refiere principalmente a la producción  
de piezas fundidas de metacrilato polimetílico. El material  
sólido polimerizado a usar en la mezcla a moldear, puede obte-  
nerse prácticamente libre de peróxidos calentando durante 16  
130. horas a 120° C. el polímero obtenido por un procedimiento de  
polimerización en masa, como se describe en la Memoria ingle-  
sa número 450,305, o por un procedimiento de polimerización  
granular como se describe en la Memoria inglesa nº 427.494, o  
malaxando tal polímero durante 15 a 30 minutos con rodillos  
135. calentados de 160° a 180° C. Estos procedimientos de trata-  
miento calorífico, además de destruir los peróxidos existen-  
tes en el material polimerizado, se traducen en una reducción  
del peso molecular. Esta es ventajosa, porque si en la mezcla  
de fundición se usa polímero de poco peso molecular, la solu-  
140. ción o jalea que se obtiene después del tratamiento de homoge-



neización es de viscosidad o grado de ductilidad inferior a la que tendría en el caso de un polímero de peso molecular elevado. Además, aunque obteniendo todavía una solución o jalea de una viscosidad o de un punto de ductilidad conveniente, la solución o jalea puede contener una proporción más elevada de polímero cuando éste es de menor peso molecular que cuando es de peso molecular elevado, y la contracción durante la polimerización se reduce proporcionalmente. La zona preferida de pesos moleculares para el metacrilato polimetílico, cuando se usa de acuerdo con este invento, es la comprendida entre 15.000 y 100.000 medido por el método de H. Staudinger (ver Berichte der deutschen chemischen Ges. 1934, 67B, 1247 y siguientes).

Este invento es particularmente útil cuando se requiere una junta perfecta entre dos hojas de metacrilato polimetílico, o cuando es necesario llenar un orificio, por ejemplo un taladro de bala en una hoja de metacrilato polimetílico. En estos casos el material de fundición polimerizado se comprime dentro de una célula cuyas paredes están formadas por el orificio o grieta a rellenar, y la polimerización se termina in situ. La fase de homogeneización puede también realizarse in situ por medio de radiaciones infrarojas exentas de rayos ultravioletas y de luz visibles.

Los ejemplos siguientes ilustrarán más aún el modo de aplicar este invento en la práctica, debiendo tenerse en cuenta que dichos ejemplos no limitan en modo alguno este invento.

EJEMPLO I

Se desintegró y calentó durante 16 horas en un horno a 120° C. metacrilato polimetílico, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en la Memoria inglesa n° 450,305, que luego se molió en un molino de bolas y se empleó el polvo que atravesó el tamiz de 20 mallas, pero quedó retenido por el de



50 mallas. 75 partes en volumen de este polvo se mezclaron con 35 partes en volumen de una solución al 0.3% en peso de benzoina en metacrilato metílico.

175. Por desbaste y pulimentación se prepararon dos lentes plano-cóncavas de cristal de los mismos diámetros, con un espesor máximo de 6.35 mm. y lados paralelos. Sobre una superficie reflectora alrededor de una de las lentes que tenía su superficie plana sobre la superficie reflectora y empleándose una hoja de "celofana" (nombre comercial registrado) para revestir su superficie interior y separarlo de las lentes, se colocó un anillo de caucho de 4.32 cm<sup>2</sup>. de sección transversal y un diámetro interno tal que pudiera deslizarse justamente sobre las lentes. Las superficies cóncavas de ambas lentes se recubrieron con una delgada película de "Lissolamina" (marca comercial registrada). La mezcla de metacrilato polimetílico-metacrilato metílico, se colocó luego sobre la lente apoyada en la superficie reflectora, en cantidad suficiente y de modo tal que al colocar la segunda lente sobre la mezcla, con su cara cóncava hacia abajo, su superficie plana, estaba al ras del borde del anillo de caucho y el espacio comprendido entre las dos lentes y el anillo de caucho se encontraba lleno de la mezcla, de la que habían escapado prácticamente todas las burbujas de aire pasando entre las lentes y el anillo de caucho.

195. Sobre las dos lentes y el anillo de caucho se colocó una placa de vidrio que se sujetó a la superficie reflectora por medio de grapas de forma adecuada. Toda esta estructura se introdujo en un horno que se calentó a 60° C. durante 15 minutos. Mientras estaba todavía en el horno a 60° C. se irradió otros 60 minutos con una lámpara de vapor de mercurio de 250 vatios situada a 20.32 cm. de la placa de vidrio. Después de permanecer en la estufa durante 120 minutos a 100° C. dicha estructura se dejó enfriar lentamente, y luego se desmontó. Se obtuvo



una lente biconvexa constituida por metacrilato polimetilico adecuada para emplearse en anteojos.

EJEMPLO II

205. Se mezclaron 50 partes en volumen del metacrilato poli-  
metilico pulverizado descrito en el Ejemplo I, con 50 partes  
en volumen de una solución de 0.5% en peso de benzoina en me-  
tacrilato metilico. Esta mezcla se calentó durante 15 minutos  
a 75° C.
210. Se colocaron una al lado de otra dos hojas de "Perspex"  
(marca comercial registrada) con sus bordes separados 3.2 mm.  
y un lado de la separación entre los bordes se cubrió con una  
hoja de "Celofana" (nombre comercial registrado) con un forro  
rígido. La mezcla de metacrilato polimetilico-metacrilato me-  
215. tilico se prensó luego, mientras estaba todavía caliente, den-  
tro de este espacio, teniendo cuidado de no incluir burbujas  
de aire. El nivel de la mezcla en la separación era ligeramen-  
te más elevado que el de las dos planchas de "Perspex" y se cu-  
brió con una segunda hoja de "Celofana". La mezcla se irradió  
220. con luz solar brillante durante 100 minutos a la temperatura  
atmosférica, al aire libre. Al retirar las hojas de "Celofana"  
se había obtenido una junta fuerte y transparente entre las  
dos planchas de "Perspex".

- N O T A -

225. Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del in-  
vento, así como la manera de llevarlo a la práctica, se hace  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-  
ceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por  
ello se altere el principio fundamental del invento. También  
se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente  
230. presentada en Inglaterra con fecha 9 de Junio de 1944 bajo el  
nº 11.049, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que con



ceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España, "Procedimiento para la obtención de artículos fundidos de resina sintética"; caracterizándose por lo siguiente:

235. 1 - Procedimiento para la obtención de artículos fundidos de resina sintética, cuyo procedimiento, comprende las etapas de homogeneizar a temperaturas comprendidas entre 50° C. y 80° C. una mezcla de 35 a 80 partes en volumen de un compuesto etenoide polimerizado, sólido y pulverizado y de 65 a 20 partes en volumen de un monómero líquido o mezcla de monómeros, que es un disolvente para el compuesto etenoide polimerizado y tiene disuelto o uniformemente dispersado en él uno o varios catalizadores de fotopolimerización, estando prácticamente libres de peróxidos u otros termocatalizadores de polarización los componentes sólido y líquido de la mezcla a homogeneizar, y de polimerizar el compuesto etenoide al estado sólido por medio de rayos luminosos.

240. 2 - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, en el que el compuesto etenoide polimerizado está en forma pulverulenta tal que pase a través de un tamiz de 20 mallas, como antes se indica, y sea retenido por un tamiz de 50 mallas.

245. 3 - Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en el que el compuesto etenoide sólido polimerizado es un polímero del monómero o monómeros empleados.

250. 4 - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero es el metacrilato metílico.

255. 5 - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3 y 4, en el que los peróxidos u otros cataliza-



dores de termopolarización se destruyen en el compuesto eteno-  
265. de polimerizado por calefacción y, si se desea, malaxando a  
120° C. - 180° C.

6 - Procedimiento, según lo especificado en las reivindi-  
caciones 3 y 4 o 5, en el que el compuesto etenoide polimeriza-  
do es el metacrilato polimetílico de un peso molecular compren-  
270. dido entre 15.000 y 100.000.

7 - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de  
fotopolimerización en el monómero o monómeros es la benzoina, el  
acetato de uranilo o el nitrato de uranilo.

275. 8 - Procedimiento, según lo especificado en la reivindi-  
cación 7, en el que el monómero o monómeros contienen de 0.1 a  
0.5% en peso de catalizador de polimerización.

9 - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera  
de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero o monóme-  
280. ros contienen el 5% de alcohol bencílico, como catalizador de  
polimerización.

10 - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores, en el que los artículos obte-  
nidos se calientan durante 30 a 120 minutos a 100° C.- 130° C.  
285. después de haberse polimerizado al estado sólido por medio de  
rayos luminosos.

11 - Procedimiento, según lo especificado en la reivindi-  
cación 10, en el que el tratamiento calorífico de los artículos  
fundidos se realiza en los moldes en que se funden.

290. 12 - Procedimiento para la obtención de artículos fundidos  
de resina sintética por moldeo, unión o empalme, prácticamente  
tal como antes se describe.

13 - Procedimiento para la obtención de artículos fundi-  
dos de resina sintética; tal y como queda substancialmente

- 11 - 171052



295. descrito en la presente memoria, que consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 de Septiembre de 1945.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

Por Poder de J. GÓMEZ ACERCO