



21

173313

H/V.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una patente de invención por veinte años en España, por: "Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados, especialmente de prótesis, como prótesis dentales por solidificación de resinas artificiales de polimerización," a favor de Don Max HAEFFELI, residente en Basel (Suiza) Kandererstrasse, 32.-

=====

Es conocido obtener cuerpos moldeados de resinas artificiales de polimerización. En muchos casos se parte de productos granulados hasta pulverulentos que se introducen en los moldes con o sin adiciones, moldeando y solidificándoles después dentro de los mismos por presión y calor para obtener el objeto deseado. Como polimerizados granulados hasta pulverulentos se utilizaron a este fin hasta ahora, o bien productos en polvo fino que se obtienen directamente por polimerización de emulsión de las combinaciones monómeras, o bien los llamados polimerizados perlados, es decir aquellos productos de polimerización que resultan de la polimerización de las combinaciones monómeras, en, por ejemplo, dispersión acuosa, mediante agitación más o menos fuerte, directamente en forma de perla de grano fino hasta grueso. La utilización de estos polimerizados perlados

173313

2.-



ofrece la ventaja de que se pueden obtener los productos directamente en el tamaño de grano deseado, como sea adecuado en cada caso para el proceso de prensado y elaboración. A los polimerizados perlados se les auguró por lo tanto una gran importancia para la futura  
5 fabricación de cuerpos moldeados. Sin embargo, hasta ahora estas predicciones no se habían realizado, en el sentido de que se halló que los cuerpos moldeados obtenidos de polimerizados perlados no muestran aquellas propiedades excelentes que pudieran esperarse por la calidad de las materias artificiales utilizadas en cada caso. A falta de una  
10 explicación de esto, hasta ahora ha habido que conformarse con este resultado no obstante a la gran necesidad de productos valiosos.

Las investigaciones detenidas han dado como resultado que la causa de ello reside en la desconocida constitución peculiar de los polimerizados perlados, ya que los mismos, tanto con respecto a su  
15 composición, como también a su estructura molecular, no son homogéneos, siendo incluso heterogéneos. Mediante pruebas de corrosión, hinchazón y disolución se determinó que la cubierta de las perlas es de carácter molecular bajo y es soluble en los disolventes adecuados completamente con dispersión molecular. El núcleo de la perla  
20 consiste, por contrario, en macromoléculas ampliamente ramificadas y parcialmente retificadas que en los disolventes, también en una larga duración de la acción de los mismos, solamente se hinchan. Además el examen microscópico de las perlas demuestra que están presentes en las perlas numerosas inclusiones, del medio de dispersión  
25 en que fué obtenido el polimerizado perlado, en forma de burbujas de gas y de gotas también.

Estas dos circunstancias conducen, como se ha hallado por determinados experimentos, a que los cuerpos de materia artificial obtenidos de polimerizados perlados, igualmente no son homogéneos. Por  
30 investigaciones microscópicas se pudo observar perfectamente en los cuerpos moldeados terminados la falta de homogeneidad de la estruc-

173513



3.-

tura, la existencia de la antigua forma de perla y de las inclusiones extrañas. Incluso en piezas claras como el cristal, sin colorear y completamente libres de distorsión al mirar a través de las mismas, se pudo demostrar la estructura no homogénea en el campo  
5 oscuro, pudiendo observarse claramente los antiguos granos del polvo de polimerizado.

Es conocido especialmente en la metalografía, que gran influencia tiene una estructura no homogénea sobre la conducta mecánica y también química de la materia y por lo tanto es explicable, a base  
10 de las mencionadas investigaciones, que los polimerizados perlados dan como resultado cuerpos moldeados que no poseen las altas propiedades mecánicas deseadas ni la resistencia química óptima.

El presente invento se basa en el nuevo conocimiento de que solamente pueden obtenerse cuerpos moldeados homogéneos, cuando se parte de polimerizados homogéneos. Se entiende por homogéneo aquí, tanto una estructura microscópica homogénea, como también una constitución de estructura molecular muy o completamente homogénea de las  
15 materias artificiales, como resulta por ejemplo de la investigación microscópica en campo iluminado u oscuro de placas finas o de investigaciones superficiales en superficies de corrosión o por ensayos de disolución. Tales materias artificiales homogéneas muestran una  
20 fina estructura uniforme, que tampoco contienen inclusiones nocivas, como finas burbujas de aire, gas y líquido.

Correspondientemente, el presente invento consiste en primera  
25 línea en solidificar polimerizados de grano fino hasta grueso que también en el grano individual son homogéneos en su estructura molecular, estando libres de inclusiones nocivas, en forma de polimerizados en bloque triturados, o polimerizados perlados desintegrados, mediante adición de líquidos monómeros, en moldes por presión y calor para obtener cuerpos moldeados con estructura homogénea. Por  
30 este procedimiento, como han demostrado detenidos ensayos, se pue-

173313

4.-



den obtener piezas moldeadas, cuya estructura demuestra ser completamente homogénea también en la observación microscópica, en contraposición a la estructura no homogénea de los cuerpos moldeados que fueron obtenidos según los procedimientos conocidos hasta ahora a  
5 partir de polimerizados perlados no desintegrados. En comparación con estos últimos, en los cuerpos moldeados según el procedimiento del invento, se puede obtener una resistencia al choque y a la flexión que en el caso de utilizar polimerizados en bloque triturados es 150 % mayor y en el caso de utilización de polimerizados perlados desintegrados es 50 - 100 % mayor.  
10

Para desintegrar las perlas pueden utilizarse cualquier clase de dispositivos de molienda que no ejercen sobre las perlas un efecto cortante, sino que ocasionan tensión o influyen para crear una tensión que conduce a la ruptura, respectivamente a la desintegración  
15 de las perlas. Dado el caso es conveniente producir en las perlas del polimerizado tensiones latentes mediante un tratamiento previo, por ejemplo por estiramiento o calandrado, por lo que se favorece el proceso de desintegración de las perlas.

Como se sabe, se designan como polimerizados de bloque a aquellas materias que, en contraposición a la llamada polimerización de  
20 disolvente o de emulsión y suspensión, han sido obtenidos por polimerización de las combinaciones monómeras sin medios dispersantes o disolventes. Estos polimerizados de bloque pueden ser obtenidos de cualquier modo, bien sea por calentamiento de los monómeros o por  
25 acción de luz, por ejemplo a presencia de catalizadores en recipientes cerrados, eventualmente provistos de refrigerador de reflujo, eventualmente con adición de medios reblandecedores, materias colorantes y de carga, o por polimerización continua, conduciendo por ejemplo los líquidos monómeros a través de recipientes de forma tubular calentados, o finalmente incluso por agitación. En el último  
30 caso, que es sin embargo más teórico, pueden obtenerse directamente

173313

5.-



5 productos granulados, mientras que según los otros modos ejecutados más frecuentemente para la polimerización de bloque, se obtienen bloques, placas, cintas o filamentos que hay que triturar todavía. Los polimerizados de bloque triturados están ahora realmente libres de inclusiones de aire y de agua. El grano individual muestra una estructura homogénea, lo mismo que una constitución homogénea de la estructura molecular. Se ha conseguido descubrir a base de numerosos ensayos, que en el moldeo de tales polimerizados de bloque triturados, verdaderamente se obtienen piezas moldeadas con una estructura homogénea.

10 De todos modos, la trituración de los polimerizados duros y tenaces ofrece bastantes dificultades, de manera que ya por esta causa nunca se ha llegado a la idea de utilizar polimerizados de bloque triturados, ya que por una parte, con los polimerizados perla-  
15 dos se poseía el deseado producto de partida con la necesaria forma reducida y bien manejable y por otra parte, hasta ahora no se había descubierto la importancia de una estructura microscópica homogénea.

20 No obstante, se han utilizado anteriormente resinas artificiales y también polimerizados en forma reducida para la obtención de masas de vaciado por inyección. Pero el vaciado por inyección se diferencia en principio del procedimiento de prensado que se ha de aplicar según el invento, puesto que en el vaciado por inyección la masa es llevada al estado líquido mediante presión y calor y después se inyecta por toberas en el molde frío. Por contrario, en el procedimiento de prensado, como se emplea según el presente invento,  
25 los polvos de granulación fina hasta gruesa se llenan directamente en el molde y se solidifican mediante presión y calor. El tratamiento del material artificial antes y durante el moldeo es, por tanto, muy diferente del utilizado en el procedimiento de inyección. El  
30 presente invento se refiere por una parte, solamente a tales procedimientos de prensado y se limita, por otra parte, especialmente

173313



6.-

al moldeo de resinas artificiales de polimerización (polimerizados).

Para la obtención de los polimerizados de bloque de grano fino hasta grueso, se pueden polimerizar, por ejemplo las combinaciones monómeras, por ejemplo el ester del ácido metil-metacrílico, en un  
5 recipiente provisto de refrigerador de reflujo, calentando y obteniendo un bloque sólido, pudiéndose cortar, este último mediante herramientas que levantan virutas, en virutas cortas, desmenuzando las así obtenidas, ulteriormente en un molino, igualándolas a las dimensiones de grano deseadas.

10 Ha sido realmente sorprendente que también los polimerizados de bloque espumosos, técnicamente obtenibles con facilidad, son homogéneos siendo utilizables, por lo tanto, después de una adecuada trituración, como material de partida. El así obtenido polimerizado pulverulento y granulado muestra una estructura microscópica homogénea y se carga después en el molde y se solidifica mediante presión y calor.  
15

En el caso de la utilización de polimerizados de perla desintegrados, los detenidos exámenes que han sido organizados en conjunción con el presente invento, han dado como resultado que la desintegración de las perlas es capaz de producir una amplia homogeneización de estos polimerizados, tanto con respecto a la estructura constitucional del grano individual, como también de la constitución molecular-estructural. En lo que se refiere al primer efecto, en primer lugar hay que tener en cuenta que los sitios no homogéneos de los  
20 polimerizados ocasionan correspondientes debilitaciones mecánicas locales de las perlas, es decir que por estos sitios localmente no homogéneos, como por ejemplo debide a inclusiones nocivas y análogos, la perla queda debilitada localmente. Por lo tanto, si sobre una de estas perlas se ejerce un efecto productor de tensión o liberador  
25 de la misma, entonces la aglutinación material de las perlas es de-  
30

173313

7.-



5 sintegrada precisamente en estos sitios no homogéneos, de manera que los trozos de perla así obtenidos, están libres de estos lugares no homogéneos. Con respecto al segundo efecto, ha de tenerse en cuenta que la desintegración de las perlas puede influir inmediatamente sobre una estructura molecular no homogénea en el sentido de una homogeneización. Por la desintegración de las perlas se supone que se verifica una ruptura de los núcleos retificados de las perlas, y de las macro-moléculas retificadas se producen de este modo moléculas filamentosas con cadenas laterales, por lo que mediante la trituración según el invento se hace explicable una homogeneización de la estructura molecular.

15 La trituración, respectivamente molienda, de las perlas, sin embargo, no debe ser llevada demasiado lejos, ya que si no, como es conocido, las macro-moléculas son demolidas todavía más y a causa de ello se hace descender demasiado fuertemente el grado de polimerización, lo que corresponde a una disminución de la solidez mecánica.

20 Circunstancialmente es suficiente llevar el efecto de desintegración solamente hasta que ya no existan perlas enteras, renunciando a una ulterior molienda, cuando por causas técnicas se han de obtener cuerpos moldeados de materia artificial con grandes resistencias mecánicas. Se comprende que entonces, como materiales de partida para tales cuerpos moldeados, se parte de polimerizados perla- dos altamente polimerizados desintegrándoles por trituración mecánica de tal manera que se produce un producto astillado, es decir 25 de esquirlas relativamente gruesas.

30 Como se observará, en todos los casos, por la desintegración de las perlas se presenta un efecto de homogeneización de favorables resultados tanto con respecto a la estructura de cada grano, como también de las moléculas, de manera que por lo tanto los polimerizados, por la trituración de las perlas, reciben a ambos respectos un importante perfeccionamiento, lo que tiene influencia, en la utili-

173313

8.-



zación de estas partículas para la obtención de cuerpos moldeados según el invento, sobre la finura de la estructura y sobre la resistencia mecánica de los cuerpos moldeados obtenidos de este modo.

Por el presente procedimiento pueden obtenerse cuerpos moldeados de las mas diferentes clases, bien sean productos en masa, como artículos eléctricos, objetos de la economía casera, etc., o también productos especiales como prótesis, especialmente quirúrgicas y dentales, dientes postizos, lentes ópticas y cápsulas de contacto para la oftalmología. Los polimerizados pueden ser obtenidos de los mas diferentes materiales polimerizables, como combinaciones de vinilo y acrílo, estírol, polimerizados mixtos y análogos.

El moldeo de los polimerizados de bloque y perla triturados puede verificarse de cualquier manera conocida. En los polimerizados que tienen punto de fusión bajo, por ejemplo polimerizados mixtos de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o en los polimerizados triturados de perla a los que fueron añadidos medios reblandecedores, la trituración puede efectuarse con temperaturas rebajadas, verificándose la elaboración de los productos triturados directamente en el molde mediante presión y calor. En la obtención de cuerpos de moldeo con elevadas exigencias de adaptación a medidas, como por ejemplo lentes ópticas, prótesis, especialmente prótesis dentales, por ejemplo de metil-metacrilatos, se mezclarán los polimerizados de grano fino hasta grueso con combinaciones monómeras, polimerizables, moldeando después la mezcla, es decir solidificándoles en el molde mediante presión y calor con la polimerización de las combinaciones monómeras. La mezcla puede ser elaborada aquí previamente en una masa plástica-pastosa, llenando ésta en el molde y solidificándola por calor y presión o bien se puede dejar reposar la mezcla hasta que una de estas masas se forme fuera del molde o dentro del mismo, solidificando entonces la masa plástica-pastosa así obtenida en el

173313

9.-



molde por presión y calor. Pero también se pueden mezclar los polimerizados triturados en forma de un polvo de grano fino hasta grueso, con líquidos monómeros, polimerizables, solamente durante breve tiempo, por ejemplo 1/4 - 1/2 minuto, de manera que el polvo solamente es humectado, sin esperar con la masa así humectada a que se forme un estado plástico, se carga directamente en el molde y se solidifica en el mismo enseguida, (llamado procedimiento de humectación).

El presente procedimiento es especialmente importante, cuando se trata de obtener cuerpos moldeados, fuertemente solicitados, como prótesis dentales, que con una delgada sección transversal de 1-2 mm tienen que mostrar una gran resistencia y tenacidad. Según el presente procedimiento, especialmente según el últimamente mencionado procedimiento de humectación, se llegan a obtener cuerpos moldeados con propiedades mecánicas especialmente buenas, como no fueron alcanzadas hasta ahora todavía, especialmente cuando se parte de combinaciones altamente polimerizadas. Las fracturas y astillamientos no se presentan en las prótesis obtenidas según el invento, según las experiencias clínicas y prácticas hasta ahora verificadas, en contraposición a las obtenidas de materias artificiales no homogéneas.

N O T A.-  
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados, especialmente de prótesis, como prótesis dentales por solidificación de resinas artificiales de polimerización en moldes mediante presión y calor según el procedimiento de prensado, caracterizado porque se solidifican polimerizados de grano fino hasta grueso, homogéneos en el grano individual y en la estructura molecular, así como libres

173313

10.-



de inclusiones nocivas, en forma de polimerizados de bloque triturados, o polimerizados de perla desintegrados, eventualmente mediante adición de un líquido monómero, en moldes por presión y calor, obteniendo cuerpos moldeados con estructura homogénea.

5           2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados de bloque compactos o espumosos que fueron desmenuzados mecánicamente por elaboración que produce virutas.

10           3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados de bloque que han sido llevados a una forma granulada mediante una elaboración mecánica verificada durante la polimerización, por ejemplo amasado o agitación.

15           4.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados con altas propiedades mecánicas, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados de bloque y perla, de grano fino hasta grueso.

            5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados de perla que fueron desintegrados por molienda.

20           6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados de perla altamente polimerizados que, mediante desintegración de las distintas perlas, fueron triturados de tal manera que se produce un producto astillado.

25           7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados que fueron obtenidos por trituración de polimerizados a temperatura rebajada.

30           8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan polimerizados de perla que solamente fueron triturados hasta que ya no estuvieron presentes perlas enteras en el producto triturado.

            9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-

173313

11.-



que se utilizan polimerizados de perla en los que las perlas, antes de la trituración, fueron llevadas, mediante un tratamiento previo, a un estado de tensión.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan los polimerizados triturados de bloque y perla con un líquido monómero polimerizable mediante la formación de una masa plástica, moldeando el producto plástico así obtenido.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polimerizados triturados de bloque y perla se humectan por breve mezcla con un líquido monómero polimerizable, introduciendo el producto humectado, así obtenido, en el molde, solidificándole dentro enseguida.

15 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque los polimerizados de bloque y de perla y el líquido monómero consisten en las mismas materias fundamentales.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 10 - 12, caracterizado porque se utilizan como combinaciones líquidas y sólidas las de ester del ácido metil-metacrílico.

20 14.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados, especialmente de prótesis, como prótesis dentales por solidificación de resinas artificiales de polimerización.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Abril de 1946.