

187014

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case 9283.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



187014

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de objetos de resina
"sintética".

=====
Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
domiciliados en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, Inglaterra.
=====

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la fabricación de objetos de resina sintética, transparentes o translúcidos, especialmente elementos ópticos o formas previas en bruto para la

5. producción de elementos ópticos. Sin embargo, este procedimiento puede adaptarse a la producción de otros artículos, especialmente planchas y varillas.

Ya se sabe que en la fundición de artículos, esencialmente de elementos ópticos por polimerización

10. de materias líquidas polimerizables es conveniente

187014

- 2 -



- emplear un líquido que contenga una proporción lo más elevada posible de materia polimérica, puesto que la contracción del material en la cavidad de fundición o moldeo durante la polimerización se reducirá y la dificultad de controlar la exactitud de los productos finales, quedará por consiguiente disminuida. Hasta ahora se ha propuesto preparar un jarabe para emplearle en la fundición de elementos ópticos disolviendo un polímero de reducido peso molecular en el monómero, o polimerizando parcialmente el monómero por polimerización foto activada en presencia de un catalizador de polimerización foto-activado, de modo que se obtenga una elevada proporción de polímero de reducido peso molecular sin que el jarabe tenga una viscosidad indebida. Sin embargo, si el jarabe se prepara disolviendo un polímero de reducido peso molecular en el monomero, no puede evitarse con facilidad que se mezcle con materia extraña. También, cuando el jarabe se prepara por polimerización foto-activada no se obtiene con facilidad un jarabe uniforme de elevado contenido en polímero, debido a la dificultad de efectuar una agitación satisfactoria en presencia de las lámparas necesarias, no pudiendo obtenerse productos ópticos homogéneos, a menos que el jarabe se agite adecuadamente. Además, instalaciones que contengan tales lámparas y que sean apropiadas para el tratamiento somero de líquidos que son viscosos a consecuencia de su contenido de material polímero, no son de fácil entretenimiento y están expuestas a estropearse.

- Hemos descubierto que en la producción de artículos homogéneos y prácticamente libres de fuerza, apropiados para emplearlos como elementos de óptica, mediante fundición por foto-polimerización de un líquido a granel, polimeri-

187014 - 3 -



45. zable, se han obtenido los mejores resultados y la mayor facilidad en el trabajo cuando este líquido no contiene una substancia que es activa como un catalizador activado por polimerización térmica a cualquier temperatura que pueda alcanzar durante el proceso de fundición.

50. En la memoria de la patente inglesa 579.353 se describe un procedimiento para mejorar las propiedades, especialmente las características de flujo plástico de polímeros y copolímeros de cadena abierta polimerizable, compuestos no saturados monoetilénicamente que tienen un grupo metileno terminal que comprende polimerizar el monomero o monomeros en presencia de un tiol

55. alifático o un compuesto obtenido por oxidación de tioles alifáticos en un grado por debajo del estado de valencia normal máximo del azufre.

60. Según la presente invención pueden obtenerse artículos prácticamente libres de tensiones internas y homogéneos, transparentes o translúcidos de un modo en extremo fácil y económico, mediante un procedimiento en el que un jarabe polimerizable se polimeriza al estado sólido en contacto con una superficie de moldeo adecuada por foto-activación, caracterizándose porque el expresado

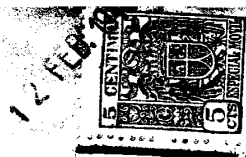
65. jarabe contiene un catalizador de polimerización foto-activada, pero no un catalizador activado por polimerización térmica que es eficaz a cualquier temperatura que llegue a alcanzar durante la polimerización del jarabe al estado sólido, preparándose el expresado jarabe

70. por polimerización parcial, calentando un monomero o mezcla de monómeros en presencia de un tiol alifático o un compuesto obtenido por oxidación de un tiol alifático en un estado cualquiera por debajo del estado de valencia normal máximo del azufre.



187014 - 5 -- 4 -

75. El jarabe se puede preparar en ausencia de cualquier substancia que sea un catalizador activado por polimerización térmica a cualquier temperatura que llegue a alcanzar durante la subsiguiente polimerización del jarabe, o puede prepararse en presencia de tal catalizador activado por polimerización térmica, siendo tales la naturaleza de este catalizador y la cantidad empleada que prácticamente la totalidad de la actividad del catalizador se destruye durante la producción del jarabe, de modo que no tendrá lugar polimerización alguna de dicho jarabe por activación térmica durante el subsiguiente proceso de fundición. Para este último método, que es el que por lo general se prefiere, la cantidad de catalizador térmico que pueda añadirse se determina por ensayos preliminares, por ejemplo, mediante el siguiente método:
90. Una pequeña muestra de jarabe preparado por polimerización térmica del monómero o monómeros que contienen una cantidad conocida de catalizador activado por polimerización térmica y de tiol alifático o producto de oxidación del mismo, se coloca en un tubo de ensayo en un baño de agua hirviendo y al mismo tiempo se coloca en otro tubo de ensayo en el mismo baño de agua una muestra del mismo tamaño de un jarabe preparado del mismo monómero o monómeros precisamente por el mismo método que la primera muestra, excepto que no se emplea catalizador activado por polimerización térmica. Se anotan las veces en que las dos muestras se transforman en geles al estado sólido, y si las veces de gelización para las dos muestras difiere en no más de 10 minutos se puede suponer que no queda cantidad alguna apreciable de catalizador activado por polimerización térmica en la primera muestra, y
105. *[Faint text, possibly a signature or reference]*



y por consiguiente que este jarabe es de aplicación apropiada para el procedimiento de fotopolimerización. Normalmente no es necesario efectuar este ensayo una vez que se ha establecido la fórmula del jarabe.

110. Catalizadores de polimerización calientes especialmente apropiados para emplearlos en la producción del jarabe son compuestos azo orgánicos en los que las valencias del grupo azo van unidas a diferentes átomos de carbono no aromáticos. Estos catalizadores se describen en las
115. memorias descriptivas de las solicitudes inglesas Nos. 7124/47 y 7125/47, e incluyen como ejemplos alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo; dimetilo y dietilo alfa, alfa'-azodiisobutiratos; alfa, alfa'-azodiciclohexano-carbonitrilo; alfa, alfa'-azo-bis-(alfa-etilo-butironitrilo); y alfa, alfa'-azo-diisobutirocarbonamida.
- 120.

La fundición está sujeta de preferencia a un tratamiento de calor después de la fase de fotopolimerización, para asegurar la polimerización completa del material y la producción de una fundición que tenga un punto de reblandecimiento lo más elevado posible. Esto puede conseguirse calentando la pieza fundida en el molde, preferentemente a una temperatura inferior a su último punto de reblandecimiento, hasta que se alcanza el grado de polimerización deseado. Así, pues, para fundiciones de metacrilato polimetílico, la fundición se

125. calienta de preferencia, alrededor de unas 7 horas a 100° C. o alrededor de unas 4 horas a 110° C.

130.

- Se podrán utilizar cualesquiera monómeros líquidos que contengan el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ que darán normalmente productos sólidos transparentes o translúcidos por polimerización,
135. al preparar el jarabe empleado en el procedimiento de esta invención. Compuestos especialmente apropiados que contienen el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ con ésteres de ácido metacrílico,

187014

- 6 -



tales como el metacrilato metílico y metacrilato ciclohexílico. Para facilitar la operación es preferible añadir
140. la cantidad requerida de catalizador de fotopolimerización al monomero antes de la preparación del jarabe. Catalizadores de fotopolimerización apropiados son las aciloinas, tales como la benzoina, acetoína y butiroína, ésteres de aciloina, tales como éter etílico de benzoina y compuestos
145. de poliquetaldonilo, tales como diacetilo.

Como tioles alifáticos apropiados para utilizarlos en la preparación de jarabes empleados en el procedimiento de la presente invención pueden citarse, monotioglicol, mercaptano laurílico, mercaptano cetílico y 2 mercaptano
150. etilo hexílico. Se prefiere sin embargo, el monotioglicol debido a su gran actividad, y además porque hemos descubierto que cuando se emplea el monotioglicol en el procedimiento de la presente invención, los productos tienen una mayor estabilidad en conservar el color cuando están
155. expuestos a la luz y a la atmósfera, que cuando no se emplea este compuesto u otro estabilizador, especialmente cuando se emplea la benzoina como catalizador.

Debido a que no se necesitan lámparas para activar la polimerización del monómero en la producción del
160. jarabe, este último puede agitarse con más facilidad que en la producción de jarabes por fotopolimerización, lo cual se consigue con más facilidad por polimerización en un baño que contiene una lámpara eléctrica protegida de elevada potencia.

165. Nuestra invención vá ilustrada, pero en modo alguno de manera limitativa, en el Ejemplo siguiente, en el que todas las partes están tomadas en peso.

E J E M P L O

170. Se obtuvo una placa Schmidt previamente formada del modo siguiente:

187014

- 7 -



175. En un matraz esférico provisto de agitador y sostenido en un baño de agua se colocaron 100 partes de monomero de metacrilato metílico, 0,5 parte de benzoina, 0,1 parte de monotioglicol y 0,01 parte de alfa, alfa'-azo-diisobutironitrilo. Se elevó la temperatura del agua a 80° y se puso en movimiento el agitador. Cuando el índice refractario de la mezcla de reacción alcanzó 1.4370 a 20° el agua caliente del baño se reemplazó por agua fría y la mezcla de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

180. Un experimento preliminar, en el que el tiempo de gelización de un jarabe preparado de la misma mezcla inicial se comparó con el de un jarabe preparado por el mismo método de una mezcla de control de composición idéntica, con excepción de que no contenía alfa, alfa'-azo-diisobutironitrilo, en idénticas condiciones de calentamiento a 100° C. demostró que los tiempos de gelización diferían en no más de 10 mins. Se comprobó que no quedaba en el jarabe cantidad apreciable de alfa, alfa'-azo-diisobutironitrilo, y que por consiguiente era apropiado para emplearlo en la fundición de elementos de óptica por ^{foto-}polimerización.

190. Se construyó una cavidad con dos placas moldeadas de vidrio separadas por un anillo de tubería de caucho protegido por una envoltura de "Lassophane" (Marca Registrada) que formaba una empaquetadura alrededor del borde. El molde de cristal inferior tenía una superficie superior esmerilada y pulida, de tal modo que constituía un plano óptico. La empaquetadura de caucho se colocó en el verdadero borde de esta placa moldeada y la segunda placa moldeada de vidrio se colocó en la parte superior de la empaquetadura. Esta segunda placa o molde de cristal que tenía una superficie inferior que se había esmerilado y pulido de acuerdo con una curva anasférica, que era



205. el negativo de la curva canasférica precisa en la superficie de la placa Schmidt que debía fundirse. La cavidad, formada de este modo, se sujetó luego con mordazas y estas
210. mordazas se apretaron de tal manera que la distancia entre las placas de molde superior e inferior, en el borde, era la precisa para dar el espesor necesario a la placa Schmidt que debía fundirse. La distancia se determinó por tanteo.
215. La empaquetadura se cortó después en un punto y los dos extremos de la misma se sacaron ligeramente al exterior para que se formara un orificio adecuado de colada. El jarabe descrito anteriormente, que había quedado libre de aire disuelto sometándolo a una presión de aproximadamente 5 cms. de mercurio durante una hora, se fué vertiendo por el antedicho orificio hasta que se llenó la cavidad. Los dos extremos salientes de la empaquetadura se volvieron a colocar cuidadosamente para conseguir un cierre perfecto, y todo el conjunto se colocó sobre una lámpara de vapor de mercurio. Esta última se encendió y el conjunto se dejó permanecer en esta posición hasta que tuvo lugar la polimerización y después se trasladó a una estufa que se calentó a 100°C. y se dejó permanecer allí el molde durante 24 horas.
220. Se separó el calor y el molde permaneció en el horno, dejando que se enfriara a la temperatura ambiente muy gradualmente. En la producción de una serie de placas Schmidt por este método, los moldes de cristal se comprobó que se separaban normalmente de la placa de Schmidt
230. previa, durante la fase de refrigeración, pero si esto no ocurriera, el molde se separa suavemente por su borde después de enfriarse. La empaquetadura se retira de la
235. forma previa de la placa Schmidt, cuyo borde se reduce al diámetro preciso en un torno.

187014 - 9 -

187014



El procedimiento anterior dió por resultado una forma
prévia de placa Schmidt cuyas superficies correspondían
exactamente con las superficies de moldeo de la misma
y tenían una gran claridad, una homogeneidad óptica
240. y estaban libres de tensiones internas.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
245. hacerse constar que las disposiciones anteriormente
indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en
cuanto no altere su principio fundamental. Tambien se
hace constar que el invento corresponde a una patente
presentada en Inglaterra con fecha 1º de marzo de 1948,
250. nº 6422/48, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios
que conceden los Convenios Internacionales en vigor y
siendo lo que constituye la esencia del referido invento
y por lo que se solicita patente de invención, por
20 años en España: "Procedimiento para la fabricación
255. de objetos de resina sintética"; caracterizándose por
lo siguiente:

1º.= Procedimiento para la fabricación de objetos
de resina sintética, prácticamente libres de tensiones
internas y homogéneos transparentes o translúcidos,
260. mediante polimerización de un jarabe polimerizable al
estado sólido, en contacto con una superficie de moldeo
adecuada y por foto-activación, caracterizándose porque
dicho jarabe contiene un catalizador de polimerización
foto-activada pero prácticamente ningún catalizador
265. activado por polimerización térmica, que es eficaz a
cualquier temperatura que pueda alcanzar durante la poli-
merización del jarabe al estado sólido, preparándose
dicho jarabe por polimerización parcial por calor de un
monómero o mezcla de monómeros en presencia de un tiol



270. alifático o un compuesto obtenido oxidando un alcohol alifático a cualquier estado por debajo del estado de valencia normal máxima del azufre, pero en ausencia de cualquier substancia que sea un catalizador activado por polimerización térmica a cualquier temperatura que pueda alcanzar durante la subsiguiente polimerización del jarabe al estado sólido.

275.

2º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque, según una modificación, el expresado jarabe se prepara en presencia de un catalizador activado por polimerización térmica, cuya naturaleza y cantidad es tal que prácticamente su actividad total queda destruida durante la preparación del jarabe.

280.

3º.= Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose porque el sólido obtenido por fotopolimerización de dicho jarabe está sometido a un procedimiento térmico para la polimerización completa.

285.

4º.= Procedimiento según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el expresado jarabe se prepara por polimerización parcial de dicho monomero o monómeros en presencia de monotioglicol.

290.

5º.= Procedimiento según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el mencionado jarabe se prepara por polimerización parcial de un éster de ácido metacrílico.

295.

6º.= Procedimiento para la fabricación de objetos de resina sintética; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diez hojas escritas por una sola cara.

300.

Madrid, 12 de febrero de 1949.
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Por Poder de J. GOMEZ ACEROS