




191761

Memoria Descriptiva . .

SOLICITANTE: Don José María PASCUAL MASIP, de nacionalidad española, residente en Tortosa, domiciliado en la calle Cervantes numero 9-3º

OBJETO: NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN Y MEJORAMIENTO DE POLVOS METACRILICOS PARA MOLDEAR APARATOS DE PROTESIS DE TODAS CLASES Y OTRAS APLICACIONES INDUSTRIALES.

Las resinas o polvos a base de polimetacrilatos y en particular el de metilo, son considerados como los mejores, para moldear aparatos de prótesis u otros objetos plásticos, por su perfecta transparencia, ausencia de coloración propia, su
5 inalterabilidad con respecto a un gran numero de agentes químicos y su facilidad en poder ser tratados en forma de pasta amasable al mezclarse el polvo polimero con el líquido monomero. Ahora bien, cuando estos polvos se emplean para fabricar objetos moldeados, estos no reúnen todas la propiedades
10 termicas y mecanicas que son de desear para los fines a que son destinados. Carecen de elasticidad y no resisten bien al choque, faltándoles dureza superficial para resistir al rayado y se deforman facilmente por la simple exposición a los rayos solares, y sobre todo cuando se les somete al agua hirviente
15 para su esterilización.

2  Para obviar estos inconvenientes se ha estudiado e inventado lo que es objeto de ésta MEMORIA y que consiste en obtener estos mismos polvos por la INTERPOLIMERIZACION DE UN ESTER METACRILICO TAL COMO EL METACRILATO DE METILO Ó ETILO MONOMEROS CON OTRA SUBSTANCIA MONOMERA POLIMERIZABLE ELEGIDA ENTRE LA FAMILIA DE LOS CUERPOS QUE PRESENTAN EN SU MOLECULA QUIMICA UNA O DOS DOBLES UNIONES ETILENICAS DE LA FORMA $CH_2 = CH -$. Sin que sufran en lo más mínimo los objetos así moldeados, se consiguen, según el elemento copolimero introducido, polvos a moldear notablemente mejorados.

Entre las sustancias polimerizables a una sola unión en su molécula y cuya presencia percaute de una forma favorable sobre las propiedades del polvo, hay que citar los éteres acrílicos de metilo, etilo o butilo, el estireno y un copolimero triple, metacrilato, acrilato, estireno.

Dentro del cuadro de ésta invención y siguiendo el proceso de su mejoramiento en cuanto a dureza, resistencia al calor, etc, se ha descubierto igualmente que es extremadamente ventajoso el incorporar a una gran proporción de éster metacrilico, de un alcohol alifático inferior - como los ésteres metacrilicos de metilo o de etilo - un ligero porcentaje (3 a 10%) de UN ESTER IGUALMENTE METACRILICO PERO DE ALCOHOL A RADICAL NO SATURADO O A RADICAL CICLICO EL POLIMERO ASÍ OBTENIDO TIENE PROPIEDADES DISTINTAS COMPARATIVAMENTE A LAS DEL POLIMERO SIMPLE OBTENIDO SIN ESTA INCORPORACION

En razón a estas propiedades distintas el procedimiento de polimerización en masa por medio de un agente catalítico seguido de un tratamiento para reducir en polvo el bloque así obtenido, no dá buenos resultados, debido a que la reacción de polimerización se propaga con velocidades di-



1950

-3-

1 9 1 7 6 1

50 terentes a los diversos cuerpo polimerizables que intervienen en el proceso, con lo cual no se obtienen copolimeros reales sino substancias polimeras hechas de una justa posicion de macromoleculas, formadas principal y exclusivamente de uno o de otro, de los compuestos que intervienen en el proceso.

55 Entran pues, en el cuadro de ésta invencion, el procedimiento de polimerizacion, adoptado por nosotros y que consiste en EFECTUAR LA REACCION EN FASE DISPERSADA SIGUIENDO LOS PRINCIPIO CONOCIDOS DE LA POLIMERIZACION EN EL ESTADO DIVIDIDO, ES DECIR, DISEMINANDO EL PRODUCTO O LOS PRODUCTOS MONOMEROS
60 EN EL SELO DE UN LIQUIDO NEUTRO COMO EL AGUA O UNA SOLUCION ACUOSA, POR MEDIO DE UNA AGITACION MECANICA Y ENERJICA, aplicando después a éste conjunto las condiciones habituales de polimerizacion: Adicion de un agente catalítico a la temperatura adecuada. El sistema se presenta, pués, bajo la forma de multitud de pequenissimas gotas del cuerpo monomero o de mezclas de cuerpo monomeros
65 de composicion homogenea, es decir, la misma para las diferentes gotitas, las cuales polimerizan cada una separadamente aumentando progresivamente en viscosidad para transformarse en un conjunto de glóbulos sólidos, en cuyo momento se termina la operación.

70 A fin de impedir una aglomeracion de éstas pequeñas gotas, separadas durante el periodo de solidificacion, cuando estas gotas se presentan gomosas y adherentes, se preconiza añadir un agente estabilizador de la dispersion, ya que la simple agitacion se juzga practicamente insuficiente para impedir la coagulacion de los
75 glóbulos. Este agente estabilizador debe ser cuidadosamente elegido para que no lleve perjuicio a la pureza de los polvos obtenidos y que pueda ser completamente eliminado, al rinal de la operación por un lavado adecuado.

En vez de agentes emulsionantes o tenso-activos habituales
80 que dan emulsiones estables, despues de detener la agitacion (cuya eliminacion completa es practicamente imposible por su adhesion de forma permanente en la superficie de los glóbulos) se utiliza el ya



85

conocido medio de aplicar las sustancias estabilizantes que no dan emulsion estable y que se eliminan mas facilmente al lavado . Estas sustancias son macromoleculas, organicas coloidales como el almidon, la gelatina, las gomas naturales o el alcohol polivinilico. Tambien se han aprovechado ciertos productos inorganicos, como algunas sales insolubles en su estado pulverulento o hidroxidos minerales coloidales tales como el hidroxido de hierro etec.

90

Si bien es cierto que comparándolas con las sustancias emulsionantes, las sustancias estabilizadoras precitadas se eliminan con más facilidad, la experiencia demuestra que una eliminacion completa es casi imposible. Una porcion variable, segun las condiciones operatorias, pasa al interior de las pequeñas gotas monomeras liquidas y queda aprisionada al interior de los globulos; de otra parte la eliminacion por el lavado de las otras porciones absorbidas en la superficie de los globulos no es jamás total pues dicha superficie presenta un

95

100

gran poder de absorcion y adherencia. Estos lavados tampoco son satisfactorios para los polvos finos , que ofrecen una gran superficie periferica, para un volumen dado y cuya rinura exige una proporcion mayor de agente estabilizador. Por otra parte los reactivos quimicos exigidos para estos lavados, por ejemplo

105


el ácido mineral necesario para la hidrolisis del almidon, pueden a su vez ser absorbidos en la superficie de estos glóbulos y modificar las características de estabilidad del producto.

110

Los polvos así preparados y por consiguiente los productos moldeados con ellos, no tienen la transparencia del cristal que es la característica de la resina pura, sino que son mas o menos opacos o lechosos, encontrandose frecuentemente en dichos productos unos puntos blancos que dan mal aspecto y que son particulas de la sustancia protectora o estabilizante encerradas dentro de la misma masa de la resina. Todos estos

115

defectos pueden ser evitados y hacer innecesarios los lavados

20  del polímero empleándose como agente estabilizador de la dispersión, un cuerpo cuya presencia no sea nociva al aspecto de la resina que se pretende, moldear, o mejor dicho, que desaparezca en tanto que individuo o agente químico distinto, en el curso del proceso de polimerización. A este efecto y esto es otro motivo de reivindicación, se empleará UN PRODUCTO POLIMERO QUE DESPUES DE HABER SERVIDO DE ESTABILIZADOR SEA CAPAZ DE COPOLIMERIZAR CON LOS PRODUCTOS DE LA RESINA LAS SALES ALCALINAS POLIMERAS DEL ACIDO ACRILICO Y DE ACIDO METACRILICO POR EJEMPLO LOS POLICRILATOS Y POLIMETACRILATOS DE SODIO O DE POTASIO, llenan estas condiciones.

120

125

Comparativamente a las macromoléculas coloidales orgánicas o compuestos anteriormente preconizados, las sales polimeras del ácido acrílico o metacrílico, tienen la ventaja de producir polvos perfectamente transparentes, dando al ser moldeados o trabajados objetos completamente limpios.

130


Desde el punto de vista del efecto estabilizador durante el curso de fabricación estas sales acrílicas y metacrílicas son iguales y aún superiores a los otros agentes indicados, lo que permiten trabajar en proporciones más grandes de monómero con relación al agua, medio de dispersión que sobrepasa la relación de un tercio monómero por dos tercios de agua, volumen que representa en general el límite de seguridad contra un aglomeramiento con la ayuda de los agentes estabilizadores habituales. La cantidad de acrilato o polimetacrilato de sosa que es necesario añadir para impedir toda aglomeración varía según el grado de polimerización del polimetacrilato de sosa y la alcalinidad del medio, pero puede ser notablemente inferior a la proporción empleada para los otros medios preconizados o sea algunas fracciones centésimas del agua puesta en servicio para los polvos de gran finura.

135

140

145

En lugar de emplear como agente estabilizador o de dispersión un poliacrilato o un polimetacrilato alcalino (obtenidos por saponificación de un éster) se puede también utilizar la resina



150 que haya sido polimerizada y que se disuelve en el compuesto
o compuestos monomeros. En estas condiciones en lugar de di-
solver una fraccion de la resina polimera en el monomero es
aun posible añadir la materia que debe polimerizarse, al agua
en estado parcialmente polimerizada, es decir, en un estado más
155 viscoso que el monomero que no haya sufrido tratamiento. La
polimerizacion se puede realizar así sin adicionar agente
estabilizados de ninguna especie, pero añadiendo al agua cier-
tas sales neutras como cloruro de sodio o ciertos disolventes
como el alcohol o la bencina, que modifican la densidad del
160 liquido de soporte con relacion a la densidad de los glóbulos
en via de polimerización, cambiando la viscosidad de éste liqui-
do de soporte y acreciendo la tension interfacial entre el me-
dio acuoso y el monomero o mezcla monomera. Con todo ello,
y a condicion de producirse una agitacion mecánica conveniente-
165 dependiendo el exito de la velocidad de rotacion del agita-
dor, de la forma y dimensiones de éste y del recipiente y de
los obstáculos eventuales introducidos en su interior, para
evitar su dispersion se obtiene un polimerizacion en polvo fino
que se reune al fondo del recipiente al cesar la agitacion, que
170 es el punto final de la reaccion. Este procedimiento tiene co-
mo principal inconveniente el necesitar grandes diluciones
es decir, un gran volumen del medio acuoso para un volumen re-
lativamente restringido, de monomero (por ejemplo: 4 o 6 y más
por 1 en volumen) y su larga duracion en la reaccion. Es posible
175 acrecer el volumen del monomero trabajando no a la presion pr-
dinarsia sino bajo presiones superiores a la atmosferica más a
fin de reducir esta duracion es muy ventajoso tratar anticipa-
damente el monomero o mezcla monomera por medio de un regulador
energico en atmosfera inerte polimerizando luego, después de
180 adicionar un catalizador oxidante.

Gracias a este tratamiento anticipado por el reductor se puede, pues, trabajar el polimerizador a temperaturas mas bajas

llevando consigo la producción de una resina más fuertemente
polimerizada y por consiguiente de mejores condiciones ter-
micas y mecánicas.

185

E J E M P L O S

1.- Se polimeriza una mezcla monomera hecha de:

58 partes de metacrilato de etilo.

38 partes de estiroleño

190

4 partes de acrilato de etilo.

en la cual se habrá disuelto por anticipado 0'80 % en peso,
una mezcla de peróxido de benzoilo catalizador

195

La polimerización se hace dentro del agua con agitación ener-
gica a una temperatura inferior a la de la ebullición de la
mezcla en presencia de poliacrilato o polimetacrilato de so-
sa en solución acuosa a tener de 0'5 % en poliacrilato o po-
limetacrilato. El polvo polimero obtenido se moldea más facil-
mente y resiste mejor al calor, presentando transparencia
perfecta.

200

2ª La mezcla monomera se compone:

94 partes de metacrilato de etilo

6 partes de metacrilato de alilo.

Se procede a la misma operación que para el ejemplo número
uno. Este copolimero es sensiblemente más duro y resisten-
te al rayado que sin la incorporación del ácido alílico.

205

3ª.- La mezcla monomera se compone:

80 partes de metacrilato de metilo

20 partes de metacrilato de ciclohexilo.

Se procede del mismo modo que para los ejemplos anteriores.

210

El copolimero obtenido reúne excelentes propiedades térmicas.

4ª.- Para 500 partes de agua se mezclan:

95 partes de metacrilato de etilo

5 partes de acrilato de etilo.

Estas partes, parcialmente polimerizadas serán adicionadas

215

de cien partes de metanol. Se calienta en recipiente cerrado a 75° agitándola energicamente durante tres horas. Al cesar la agitacion se reunen en el fondo del recipiente las particulas de resina polimerizada completamente solidas.

5ª.- Se realiza la mezcla de:

220

60 partes de metacrilato de metilo monomero y

40 partes de estiroleno.

Se vierte sobre 400 partes de agua y 400 partes de metanol añadiendose una debil cantidad (uno por ciento del monomero a tratar) de un agente reductor- hiposulfito o bisulfito de sosa en recipiente cerrado y bajo atmosfera inerte (azo o gas carbónico) agitando energicamente. La polimerizacion se hace después con ayuda de un catalizador a. funcion exodante (peroxido de benzilo en proporcion del uno por ciento del monomero) y sin ningun agente tenso-activo, en recipiente abierto o cerrado y a temperatura de 30 a 50° y en un tiempo más o menos corto, segun la temperatura. Se obtienen así buenos remimientos de resinas polimeras fuertemente polimerizadas y de mejores termicas y mecaniscas.

225

230

NOTA REIVINDICATORIA

235

Los puntos que se reivindician para obtener la correspondiente patente de invencion, son los siguientes:

PRIMERO.- Procedimiento en la obtencion de resinas para la concecion de dientes artificiales, aparatos de prótesis dental y todas aplicaciones industriales en materias plásticas, consistiendo en INTERPOLIMERIZAR UN ESTER METACRILICO TAL COMO EL METACRILATO DE METILO O ETILO MONOMEROS CON OTRA SUSTANCIA MONOMERICA POLIMERIZABLE ELEGIDA ENTRE LA FAMILIA DE LOS CUERPOS QUE PRESENTAN EN SU MOLECULA QUIMICA UNA O DOS DOBLES PORCIONES ETILENICAS DE LA FORMA $CH_2 = CH <$

240





1 9 1 7 6 1

- 9 -

245 SEGUNDO: Procedimiento para aumentar la dureza de los polvos metacrilicos así como su resistencia al calor y que consiste EN INCORPORAR A UNA GRAN PROPORCION DE ESTER METACRILICO DE UN ALCOHOL ALIFATICO INFERIOR COMO LOS ESTERES METACRILICOS DE METILO O ETILO UN TRES AL DIEZ POR CIENTO DE UN ESTER IGUALMENTE METACRILICO PERO DE ALCOHOL A RADICAL NO
250 SATURADO O A RADICAL CICLICO

255 TERCERO: Procedimiento para mejorar la obtencion de polvos metacrilicos consistente en CONducir LA POLIMERIZACION AL SENO DEL AGUA POR MEDIO DE AGITACION ENERGIca Y EMPLEANDO COMO SUBSTANCIA QUE ESTABILIZA LA DISPERSION UNA SAL AL-CALINA POLIMERIZADA DE UN ACIDO ACRILICO O METACRILICO

260 CUARTO: Procedimiento para dar a los polvos metacrilicos la transparencia del cristal y que consiste en EMPLEAR EL POLI-CRILATO Y EL PLIMETACRILATO DE SODIO O DE POTASIO COMO POLI-MERO PARA COPOLIMERIZAR CON LOS PRODUCTOS DE LA RESINA

265 QUINTO Procedimiento para acrecer el volumen del monomero y reducir el tiempo de las operaciones y que consiste en TRATAR ANTICIPADAMENTE EL MONOMERO O MEZCLA MONOMERA POR MEDIO DE UN REDUCTOR ENERGIco EN ATMOSFERA INERTE POLIMERIZAN- DO LUEGO DESPUES DE ADICIONAR UN CATALIZADOR OXIDANTE

SEXTO.- Procedimiento para la obtencion y mejoramiento

191761



DE POLVOS METACRILICOS PARA MOLDEAR APARATOS DE PROTESIS DE
TODAS CLASES Y OTRAS APLICACIONES INDUSTRIALES

Madrid a veinte de febrero de mil novecientos
cincuenta.

275

Firmado: José M^a PASCUAL MASIP.