

R- 10.628.-
Nº. F A/. 3443.-

206950



DIC. 1952

23 DIC. 1952

206950

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DENTAL FILLINGS LIMITED, entidad británica, establecida en 49 Grayling Road, Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE METACRI-
LATO DE METILO MONOMERO".

Este invento se refiere al perfeccionamiento en la polimerización de esteres del ácido metacrílico y copolímeros de tales esteres. Más especialmente, se refiere a compuestos polimerizables conteniendo tales esteres, que son convenientes para su uso en el campo dental.

En la manufactura y re-paración de prótesis dentales, coronas, empastes y cosas semejantes es costumbre emplear una mezcla de un líquido que consiste sustan-

206950



cialmente en un monómero polimerizable con un polímero so-
lido, en un estado convenientemente fino de división. Es
práctica usual adicionar un inhibidor de la polimerización
al material líquido polimerizable para evitar una polimeri-
5 zación prematura durante el almacenaje. La citada mezcla
constituye una pasta que puede ser moldeada fácilmente o
plasmada en la forma deseada y que finalmente se transfor-
ma en una masa sólida dura. Esta conversión, que implica
la polimerización del componente monomérico, se realiza me-
10 diante uno o más catalizadores, que pueden ser incorpora-
dos al líquido inicial o al componente sólido.

La rapidez con la que se efectúa la polimeriza-
ción depende de cierto número de factores, incluyendo la
proporción entre el polimerizado sólido y el líquido poli-
15 merizable, la naturaleza y tamaño de las partículas del só-
lido polimerizado, la naturaleza y calidad del acelerador
empleado y la temperatura a que tiene lugar la polimeriza-
ción. Usando un acelerador convencional, tal como peróxido
de benzoilo, es necesario emplear una temperatura de
20 50-125°C con objeto de que el proceso resulte completo den-
tro de un tiempo razonable. Para ciertas aplicaciones, es-
pecialmente prótesis dentales, esta temperatura resulta in-
convenientemente elevada y han sido propuestos otros siste-
mas aceleradores, por ejemplo: super-compuestos, tales como
25 peróxido de benzoilo empleado en asociación con aminas ter-
ciarias o ácidos sulfínicos, para producir la polimerización
a la temperatura de la habitación o a la temperatura del cuer-



5 po aproximadamente. Tales materiales presentan ciertas des-
ventajas: las aminas terciarias se hallan expuestas a pro-
ducir colores indeseables en el producto final y el uso de
ácidos sulfínicos resulta enojoso por causa de su inestabi-
5 lidad. De acuerdo con la presente invención, se ha encon-
trado ahora que la polimerización de metacrilato metílico
monomérico estabilizado en presencia de polímero vinílico,
finamente dividido, consistente en último término, en pre-
dominantemente en metacrilato metílico polímero, puede ser
10 efectuado rápidamente, sin auxilio de calor externo y sin
las antes mencionadas desventajas, usando un mercaptán aso-
ciado con un peróxido catalizador y en último caso, con una
traza de compuesto de cobre.

15 Los mercaptanes difieren en su aptitud para in-
crementar la proporción de polimerización y en general, se
prefieren emplear mercaptanes alifáticos terciarios, de lar-
ga cadena, conteniendo, como mínimo, 8 átomos de carbono, re-
sultando especialmente satisfactorios los que contienen 12
átomos de carbono (por ejemplo el mercaptán dodecílico ter-
20 ciario). Con los mercaptanes elegidos son líquidos, se in-
corporan preferentemente al componente líquido monómero,
presentándose el nivel útil de concentración para una acción
eficiente entre 1 y 10% del peso, referido al peso del com-
ponente monómero líquido.

25 Como puede esperarse, el peróxido catalizador
varía en su eficacia de acuerdo con el mercaptán empleado.
Por ejemplo: con tales mercaptanes como el mercaptán exade-

206950



cílico terciario y el mercaptán dodecílico terciario, una proporción de 0.2 hasta 8% de peróxido de lauroilo produce una polimerización en cantidad satisfactoria. El peróxido de benzoilo tiene un efecto análogo.

5 La rapidez de la polimerización puede ser acrecentada además mediante la incorporación de un ácido, preferentemente de un ácido polimerizable.

Como ejemplos citaremos el ácido metacrílico y los otros ácidos acrílicos polimerizables pueden también ser empleados, tales como el ácido acrílico y el ácido β/β dimetilacrílico. La proporción del ácido adicionado variará conforme las otras condiciones empleadas: el ácido metacrílico ha dado resultados satisfactorios empleado en una cantidad que oscila entre 5 y 40% del peso del componente monomérico líquido.

15 El compuesto de cobre empleado como catalizador auxiliar puede hallarse presente en cantidades muy pequeñas. Así, en ciertos experimentos, se ha encontrado que una cantidad tan pequeña como 10 parte por un millón de partes del líquido (expresadas por su contenido en cobre) reducen el tiempo de transformación desde 2 horas hasta media hora. La rapidez de la transformación aumenta cuando se incrementa el contenido en cobre, pero resulta naturalmente deseable, allí donde debe ser evitada una importante decoloración del producto limitar cuidadosamente la cantidad empleada. En tales casos, se ha encontrado que, para suministrar resultados satisfactorios, el contenido en cobre por

206950 23DIC.



millón, basado sobre el componente monomérico líquido, no debe exceder los 200 a 600, pero siendo preferibles cantidades del orden de 40 a 50.

5 En los casos, en que no importa la decoloración del producto, el contenido en cobre puede incrementarse en el curso de la operación. Ejemplos de compuestos de cobre que pueden usarse en el proceso son óxido de cobre, metacrilato de cobre y sulfato de cobre. Las proporciones relativas entre el componente polimérico, finamente dividido y
10 el componente monomérico líquido variarán de acuerdo con el grado en el que la mezcla se deje elaborar. Por ejemplo, puede obtenerse una masa muy compacta si se emplea una parte del polvo y 0.43 partes del líquido; si la proporción del líquido se eleva hasta 0.83 partes resulta una masa muy
15 diluida. Para muchas aplicaciones prácticas la proporción relativa entre polvo y líquido debe mantenerse en la zona entre 1:0.5. Como componente monomérico, es posible emplear en asociación con metacrilato metílico otros monómeros vinílicos polimerizables, tales como cloruro de vinilideno, acetato vinílico, metacrilato vinílico, metacrilato diglicólico, acrilonitrilo, estireno, cloroestireno, y alfa-metilestireno. El componente polimérico puede contener, análogamente, además del metacrilato polimetílico, también copolímeros producidos por incorporación de pequeñas cantidades de otros polímeros vinílicos tales como poliestireno y
20 policloroestireno. El modo según el cual son incorporados los diversos componentes de la mezcla monómera/polímera pue-

206950 23D



den ser variados, debiendo ser mezclados entre sí en el momento de usarse teniendo en cuenta la posibilidad de una reacción prematura y lo deseable que resulta mantener en un mínimo el número de los componentes individuales. Así es que se prefiere usualmente emplear tres de los siguientes componentes, a saber:

- (a) Polímero finamente dividido, conteniendo peróxido y compuesto de cobre.
- (b) Monómero líquido, conteniendo un estabilizador convencional, tal como hidroquinona y también el mercaptán acelerador y
- (c) Acido acrílico polimerizable líquido, preferiblemente con la adición de un estabilizador, tal como hidroquinona.

El presente invento queda ilustrado con los siguientes ejemplos.

E J E M P L O 1º.

Dos partes de una mezcla polimérica, consistente en metacrilato polimetílico (100) peróxido de benzoilo (2) y cobre (0.04) adicionado como sulfato de cobre anhidro, se mezclan con una parte de un líquido consistente en 93 partes de metacrilato metílico, 7 partes de ácido metacrílico y 1.3 partes de mercaptán dodecílico terciario. La mezcla sufre la transformación en 5 minutos aproximadamente.

E J E M P L O 2º.

Dos partes de una mezcla polimérica consistente en metacrilato metílico (100) peróxido de lauroilo (3) y co-



bre (.00004) adicionado como metacrilato de cobre, se mezcla con un líquido consistente en 94 partes de metacrilato metílico, 10 partes de ácido metacrílico, 6 partes de acetato vinílico y 1 parte de mercaptán dodecílico terciario. La
5 mezcla se transforma en 4 minutos aproximadamente.

EJEMPLO 3º.

Dos partes de una mezcla polimérica, consistente en metacrilato polimetílico (100) peróxido de benzoilo (4) y cobre (.00004) adicionado como metacrilato de cobre,
10 se mezcla con una parte de un líquido consistente en 80 partes de metacrilato metílico, 20 partes de ácido metacrílico y 4 partes de mercaptán eadecílico terciario. La mezcla se transforma en 6 1/4 minutos aproximadamente.

EJEMPLO 4º.

Dos partes de una mezcla polimérica consistente en metacrilato polimetílico (100) peróxido de lauroilo (4) y cobre (.000015) adicionado como oleato de cobre, se
15 mezcla con una parte de un líquido consistente en 80 partes de metacrilato metílico, 20 partes de ácido metacrílico y 2
20 partes de mercaptán dodecílico terciario. La mezcla se transforma en 5 minutos aproximadamente.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la Gran Bretaña, el 24 de Diciembre de 1951, bajo el
Número 30.125/51, se acoge a los beneficios del artículo 51
.25 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

206950 23 DIC. 19



---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

5 1º. Un proceso para la polimerización de metacrilato metílico monomérico en mezcla con metacrilato metílico polimérico, en el que la mezcla contiene un mercaptán acelerador, un peróxido catalizador y en último extremo, una traza de compuesto de cobre.

10 2º. Un proceso, conforme con la reivindicación 1, en el que la mezcla contiene también un ácido.

3º. Un proceso, conforme con la reivindicación 2, en el que el citado ácido es un ácido acrílico polimerizable.

15 4º. Un proceso, conforme con la reivindicación 1, en el que el monómero metacrílico metílico contiene menor proporción de otro monómero vinílico, capaz de copolimerizarse con él.

23 DIC



5º. Un proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de metacrilato metílico contiene menor proporción de un copolímero vinílico.

5 6º. Un proceso, de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el mercaptán es un mercaptán alifático terciario, conteniendo cuando menos 8 átomos de carbono.

10 7º. Un proceso, de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el mercaptán es un mercaptán dodecílico terciario.

15 8º. Un proceso, de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la proporción del compuesto de cobre (expresado como contenido en cobre) no excede de las 600 partes por millón, referido al monómero.

9º. Un proceso, de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el ácido acrílico polimerizable es ácido metacrílico y se emplea en una cantidad entre 5 y el 40% del peso del monómero.

20 10º. Un proceso, de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el peróxido catalizador es, uno de ambos, peróxido de lauroilo o de benzoilo y se aplica en una cantidad que oscila entre el 0.2 y el 8% en peso referido al monómero.

25 11º. Un proceso para la polimerización de

206950 23 DIC. 1952



metacrilato de metilo monómero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

23 DIC. 1952

P. A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder.

Arila

M/L/L.