



FORO

Químico & Farmacéutico

Lo actual en las industrias Química y Farmacéutica

AÑO 1

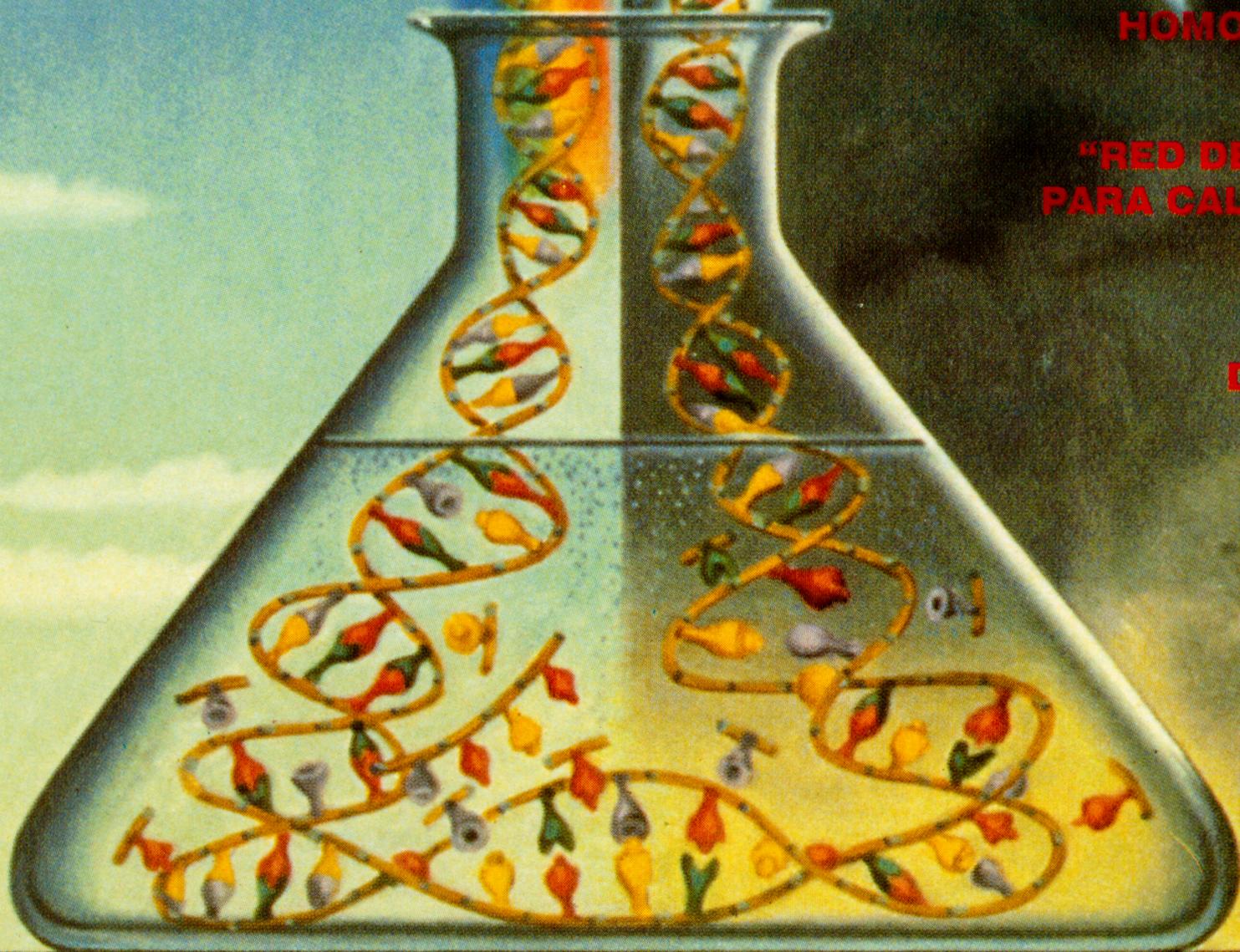
MAYO-JUNIO DE 1990

NUM. 8

**TECNOLOGIA
NACIONAL
PARA PRODUCIR
MONOMEROS Y
HOMOPOLIMEROS**

**"RED DE MADUREZ"
PARA CALIDAD TOTAL**

**MERCADO
DE FUTUROS**



DISTRIBUCION GRATUITA

BL

RESUMEN

Se describen las características asociadas a un proyecto desarrollado en México para la síntesis del monómero (resina) así como del desarrollo de la tecnología (cinética de polimerización) para la fabricación de manufacturas plásticas derivadas de ese monómero, principalmente el lente oftálmico orgánico (se excluye el lente de contacto).

La importancia de este desarrollo se basa en que el consumo de lente oftálmico a escala mundial crece con una tasa promedio mayor al 10%, con mayor rapidez en los países en vías de desarrollo. La producción del monómero se restringe a un hermético oligopolio de 5 países industrializados, China y la URSS. La producción del lente oftálmico orgánico está también concentrada en unos pocos países altamente industrializados, con algunas maquiladoras en los países en desarrollo.

Mediante la inyección del capital requerido para industrializar esta tecnología, México puede convertirse en exportador de lente oftálmico orgánico al Hemisferio Norte, y abaratar enormemente el precio al consumidor en países como los de América del Sur y África. El proyecto puede abordarse de dos formas: la producción conjunta de monómero y manufactura, o comenzar por la producción de la manufactura, importando la materia prima, e integrando subsecuentemente la producción del monómero.

1. STATUS QUO DELLENTE ORGANICO

Es bien sabido que la industria óptica en México es aún muy incipiente, y en muchos aspectos prácticamente inexistente; desde los dispositivos ópticos más sencillos, como lupas de buena calidad, hasta los más complejos, son productos de importación. En el caso de la industria del lente oftálmico, la situación es un fiel reflejo de ese letargo previamente mencionado. En efecto, el vidrio mineral de calidad óptica y oftálmica no se produce en el país, de tal forma que la industria nacional se limita al procesado del vidrio importado para darles la potencia o dioptría requerida comercialmente.

Con el advenimiento hace aproximadamente cuatro décadas del vidrio óptico y oftálmico sintético (el llamado lente orgánico o de plástico), éste ha desplazado rápidamente al lente de vidrio mineral a tal grado que en la actualidad el empleo a escala mundial de lente orgánico (excluyendo el lente de contacto) representa el 70% del consumo total, con tendencia rápida a desaparecer el lente oftálmico de

vidrio mineral^{1,2}.

En el caso particular de los EUA, en 1987 se comercializaron 61 millones de pares de lentes, de los cuales 45.2 y 15.8 fueron respectivamente de vidrio orgánico y de vidrio mineral². En lo relativo a lentes para el Sol, el 75% se produce en vidrio orgánico y 25% en vidrio mineral, lo que acorde a la Asociación de lentes para el Sol de los EUA ello significó en 1987 una venta de aproximadamente 142 millones de pares de lentes orgánicos para el Sol en ese país¹.

El lente orgánico que se comercializa en los EUA proviene en gran parte de Italia, España, Francia, Alemania, Brasil, de los países de la Cuenca del Pacífico y de 4 maquiladoras extranjeras en el norte de México. El consumo de lente oftálmico se incrementa anualmente en un 10% en promedio^{1,2}. Acorde a UNICEF uno de cada diez niños en el mundo requiere de lentes oftálmicos, y es precisamente el lente orgánico el dirigido a la población infantil, ya que en general su peso es del orden de un tercio del de vidrio mineral, además de su mayor resistencia al impacto y al astillamiento.

Por otro lado, todos los adultos devienen presbitas en el curso de la cuarta década de su vida, por lo que el consumo del lente oftálmico es proporcional a la tasa de expansión demográfica y a la extensión de la esperanza de vida. Superpuesto a este crecimiento de la demanda, el consumo está también sujeto a ciertos "booms" de demanda acordes a factores de moda, como por ejemplo con lentes de Sol, o la moda reciente en Norteamérica de poseer varios pares de lentes oftálmicos acorde a la vestimenta.

El lente orgánico se produce a partir de dos tipos de resinas: las termofijas (o termoestables) líquidas y las termoplásticas. Las termoestables deben someterse a ciertos ciclos de curado (fraguado de varias horas a temperaturas variables en hornos de rápida circulación de aire o en baños de agua caliente) durante los cuales los monómeros líquidos se polimerizan hasta solidificarse con las características deseadas que determinan los moldes en los que se infundona el monómero.

La resina termofija que se utiliza por excelencia en la industria oftálmica es el éster alílico llamado Dietilen Glicol bis Alil Carbonato (DGBAC), cuyas marcas registradas son CR-39, Nuriset 200, Rav 7 y XR-80. Otros termofijos que se utilizan mucho en la industria óptica (aunque no así en la oftálmica) para filtros, objetivos, etc., son los poliésteres del tipo de los que produce Homolite Inc. (H-100, H-101, H-141, etc.). Entre las resinas

1. Worldwide Supply and Demand Study of Diethylene Glycol bis Allyl Carbonate. Market Study by Monkman International Consulting, 1989.

LA TECNOLOGIA
EN MEXICO

TECNOLOGIA

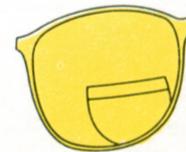
PARA PRO

EL MONOM

HOMOPOLI

DE CALI

OFTALMICA



Dr. Jorge Pérez-Peraza y Dra.

INDUSTRIA NACIONAL

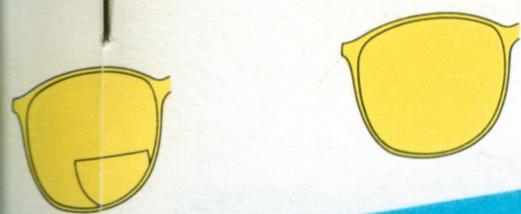
PRODUCIR

MONOMERO Y

POLIMERO

CALIDAD

QUIMICA Y OPTICA



za y Dra. Delia López Velázquez

termoplásticas líquidas más populares que se utilizan para la industria del lente están los ésteres-acrílicos, como el polimetilmetacrilato (bajo marcas registradas tales como Perpex, Plexigas, Lucite o Acrylite), los poliestirenos, los fenol-formadehídos y principalmente algunos policarbonatos.

Aunque el proceso de moldeo por extrusión o inyección es más rápido y económico que el de fraguado, cuando se requieren altas propiedades oftálmicas, éstas se obtienen mejor vía el fraguado, además que los monómeros líquidos son más baratos que los polímeros granulados que se utilizan para extrusión o inyección. Estos últimos procesos se utilizan para producir los marcos de los lentes a partir de termoplásticos tales como el acetato de celulosa (diakón) y otros. Recientemente se ha introducido al mercado un termoplástico sólido de la familia del Lexán, que mediante moldeo por inyección produce lentes oftálmicos que en cierta medida pueden ser comparables en calidad a los producidos por fraguado.

Las ventajas del vidrio mineral (tipo "crown glass") de calidad oftálmica sobre el vidrio oftálmico orgánico son hasta ahora, mejor fotocromismo (habilidad a cambiar de color bajo la exposición a variaciones de intensidad de luz UV) y un índice de refracción mayor al DGBAC, aunque algunos materiales nuevos poseen aún mayor índice de refracción. Esto último se traduce en que se requiere mayor curvatura en el lente plástico de DGBAC para obtener una cierta dioptría, y que para dioptrías negativas el espesor en las orillas y en el centro debe de ser ligeramente mayor.

Como consecuencia de ello, la investigación (principalmente en Japón y en los EUA) relativa al lente orgánico está enfocada actualmente al desarrollo de nuevos monómeros y optimización del DGBAC, para obtener polímeros o copolímeros oftálmicos de mayor índice de refracción, mejor fotocromismo, menor peso específico, mejor resistencia al impacto y a rayaduras, mejor absorción al UV y al IR, menor reflectividad, menor distorsión con el calor, mayor facilidad de coloramiento, tiempos de curado más cortos y mayor facilidad de procesamiento en los talleres optométricos.

Dentro de este contexto los productores norteamericanos del DGBAC han desarrollado nuevas variantes de este monómero con absorbentes inherentes que reducen la transmisión del UV (200-400 nm) a menos del 1% y del IR (700-1400 nm) a menos del 10%, han reducido el tiempo de curado entre un 60% y 75% dependiendo del grosor del plástico, mediante aceleradores e incluso por polimerización

con radiación, han incrementado la estabilidad térmica hasta 140° y 210°C, han incrementado aún más su resistencia a la abrasión y elevado el índice de refracción por arriba de su valor convencional promedio de 1.499.

Están desarrollando también copolímeros del DGBAC con monómeros termoplásticos que evitan el molesto manejo del iniciador que se emplea con el monómero líquido (generalmente el dicitohexil o disopropil peroxidicarbonatos) que permiten su polimerización a temperaturas inferiores a los 100°C por extrusión, inyección, o laminación continua y facilidad para transferencia en el moldeo, a manera de utilizar el fraguado con fines de post-curado. Así también, están investigando la forma de optimizar la habilidad fotocromática de este monómero básico.

Entre los policarbonatos que pueden ser moldeados por inyección, cabe mencionar, por ejemplo, el Lexán de calidad óptica (OO2020) de General Electric, el Makrolón de LQ3147 de Mobay y la Línea Calibre de alta pureza de Dow. Algunos de estos tienen absorbentes de UV inherentes, mayor índice de refracción y menor grado de contracción durante la polimerización que el DGBAC.

El Japón se ha distinguido recientemente en el desarrollo de nuevos materiales para producir vidrio oftálmico orgánico: Tokuyama Soda ha desarrollado un material de la familia de los propanos, llamado TS-26, en tanto que Nippon Oil and Fats ha desarrollado un polímero diéster de ácido fumárico. Con el TS-26 Seiko Epson Co. produce una línea de lentes llamados "Seiko Hi Lord" con índice de refracción de ($n_d=1.60$) aunque con peso específico mayor que el del DGBAC, en tanto que con el polímero fumárico produce una línea de lentes llamados "Placas Seiko II GX" con $n_d=1.56$ y peso específico de 1.27.

Estas líneas de Epson-Seiko han alcanzado en el Japón un mercado equivalente al 5% del de los lentes a partir del DGBAC. Mitui Toatsu ha desarrollado un nuevo sulfuro con uretano llamado MR-6 que produce lentes con $n_d=1.594$ y gran resistencia al impacto. Showa Highpolymer ha desarrollado una resina basada en el espirano que contiene dialideno-pentaeritril llamada Spilac, que utiliza Showa Denko y Tokai Optical para producir la línea de lentes Beluna, con $n_d=1.53$ y peso específico de 1.28. Showa Denko está utilizando otra resina que contiene un anillo de benceno, cuyos lentes alcanzan un $n_d=1.65$ y peso específico tan bajo como 1.15.

Hakusui Chemical Industries han desarrollado un polímero adamanti-acrilato con $n_d=1.535$ y estabilidad térmica a

160°C. El Instituto de Investigación Industrial Gubernamental de Osaka ha desarrollado nuevas resinas de silicón orgánico con anillo aromático, cuyo polímero alcanza un $n_d = 1.565-1.61$. Itoh Optical Industrial Co. LTD ha desarrollado una resina termofija llamada IK-10, cuyo polímero tiene un $n_d = 1.563$ y tasa de contracción en la polimerización del 10% en vez del 14% del DGBAC clásico.

En Europa el DGBAC está firmemente establecido, y los esfuerzos al respecto se han canalizado principalmente a incrementar la pureza del monómero DGBAC, lo que se traduce en una tasa menor de desecho de lente, mejor color (<10 Apha) y mejor calidad de la tintabilidad. También se busca reducir la absorción de agua del monómero, mayor resistencia al impacto y menor distorsión con el calor del polímero.

Acorde a¹, el consumo actual de lente oftálmico orgánico a escala mundial es de 95.5% a partir del DGBAC y de 4.5% a partir de los otros materiales. "The Optical Manufactures Association" en EUA opina que el futuro crecimiento del mercado, en esta década, de lentes de materiales diferentes al DGBAC, no será en decremento de este último, sino a expensas del vidrio-crown. El presente status-quo técnico y comercial favorece al DGBAC y sus nuevas versiones en proceso por lo que los otros materiales enfrentan un reto de mercado muy complejo, principalmente en Europa y Australia.

Entre las razones por las que los lentes de policarbonato no logran aún penetrar el mercado del DGBAC, es que en general son de baja constringencia, lo que produce mayor aberración cromática, son relativamente blandos por lo que requieren necesariamente recubrirse con capas protectoras para minimizar rayaduras, y no son fácilmente surfaccables (procesables), en los talleres de prescripción de la mayoría

de los optometristas, como lo es el DGBAC, en el cual el recubrimiento es opcional.

Acorde a¹ el consumo mundial del DGBAC (sin incluir posibles usos militares) aumenta anualmente en un 10% aproximadamente, en tanto que acorde a², en los EUA el consumo de lente oftálmico orgánico aumenta de 8-12% por año. En 1987 el consumo de lente (excluyendo lentes de contacto) y sus marcos representó una suma de 8 536 millones de dólares, (24% por encima de 1985),¹; de éstos, cerca del 40% corresponde a lentes oftálmicos y de Sol fabricados en DGBAC.

La industria del lente oftálmico ha estado tradicionalmente controlada por un oligopolio de empresas europeas, norteamericanas y japonesas, tales como Essilor-International y sus filiales, American Optics, Coburn, Epson-Seiko, Norville, Sola, Showa Denko, Orolite, Combined Optical Industries LTD, Tokai Optical, entre otras. Debido al creciente consumo del lente oftálmico, y dado que este tipo de industria, aun en su mejor nivel de automatización, requiere de una cantidad considerable de mano de obra, esas empresas se han expandido a países donde la mano de obra es barata, como en el caso de México.

Entre las nuevas empresas que han aparecido, algunas de ellas independientes del oligopolio predominante, están: Mom, en Hungría; Swarovki en Austria; Asahi en Corea; Polymer Lens en Tailandia; IOSA en Brasil, y una empresa nueva en la URSS. Debido a la posición privilegiada de la frontera norte de nuestro país, cuatro empresas multinacionales se han establecido en calidad de maquiladoras, exportando totalmente su producción a sus comercializadoras en los EUA, por lo que tienen que adquirir totalmente todo tipo de insumos en ese país vecino para evitar ciertos tipos de aranceles al introducir la

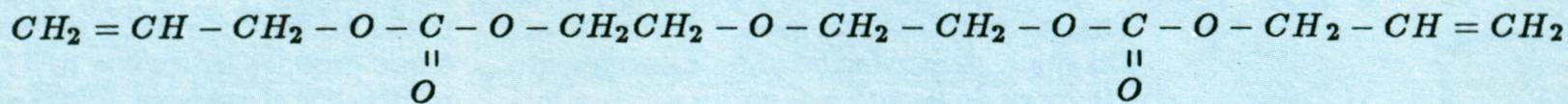
producción a ese mercado; estas son: la francesa Essilor International, en la ciudad de Chihuahua; la japonesa Epson-Seiko, en Cd. Juárez, Chih. y las empresas anglosajonas Sola y American Optics, en Tijuana, B. C. Debido a la gran demanda que existe en los EUA desde donde se exporta a otros países, principalmente de América Latina, algunas de estas empresas tiene planes de expansión hacia el sur del país o a Centroamérica, donde la rotabilidad de la mano de obra sea menor que en la frontera norte.

Para dar una idea de los beneficios que produce este tipo de industria, un par de lentes progresivos (varias dioptrías para diversas distancias) cuyo costo total de producción a una empresa con 250 empleados, es en promedio del orden de \$3.5 Dlls., se venden al optometrista en un costo promedio de \$30 dólares, quien a su vez los vende al consumidor en un precio promedio de \$100 dólares. Un par de lentes monofocales de los más sencillos (sin recubrimientos, ni filtros anti UV o IR) cuyo costo total de producción es en promedio inferior a \$1.5 dólares, se vende al optometrista en un costo superior a los \$4 dólares, quien los vende al consumidor en un promedio de \$25 dólares.

El precio de los lentes se multiplica de acuerdo a su sofisticación, filtros y recubrimientos, aunque la cantidad de materia prima (absorbentes, etc.) es mínima, y la tecnología asociada es prácticamente la misma a excepción de la etapa de recubrimiento, y en realidad la única diferencia cuantificable es en el costo de los moldes que se emplean en la producción, principalmente para lentes progresivos, pero en todo caso no justifica la diferencia de precio que paga el optometrista, del orden de un factor de 10, entre los más sencillos y los progresivos.

2. SINTESIS DEL MONOMERO DIETILEN GLICOL bis ALIL CARBONATO (DGBAC)

El monómero líquido DGBAC es un éster alílico cuya fórmula es



Su producción industrial se lleva a cabo actualmente por tres procesos diferentes:

I. Fosgeno gaseoso + dietilen glicol = cloroformiato de dietilen glicol (CDG)

CDG + alcohol alílico = DGBAC

II. Dimetil carbonato + alcohol alílico = dialil carbonato

dialil carbonato + dietilen glicol = DGBAC

III. CO₂ + cloruro de alilo = dialil carbonato

dialil carbonato + dietilen glicol = DGBAC

Productor	Proceso
P.P.G. (EUA)	I
AKZO (G.B., EUA, BRASIL)	I
SFOS-Rhone Poulenc (FRANCIA)	II
ENICHEN (ITALIA)	II
ASAHI-PENN (JAPON)	I
TOKUYAMA SODA (JAPON)	III
MITSUI TOATSU (JAPON)	I
TAISHAN (REP. POP. CHINA)	I
EMPRESA ESTATAL (URSS)	I

Existe otra patente del Instituto Politécnico de Varsovia que aparentemente aún no se comercializa, y cuyo proceso es:

IV. Gliconato de sodio + CO₂ = dietilenglicol carbonato de sodio (DGCS)

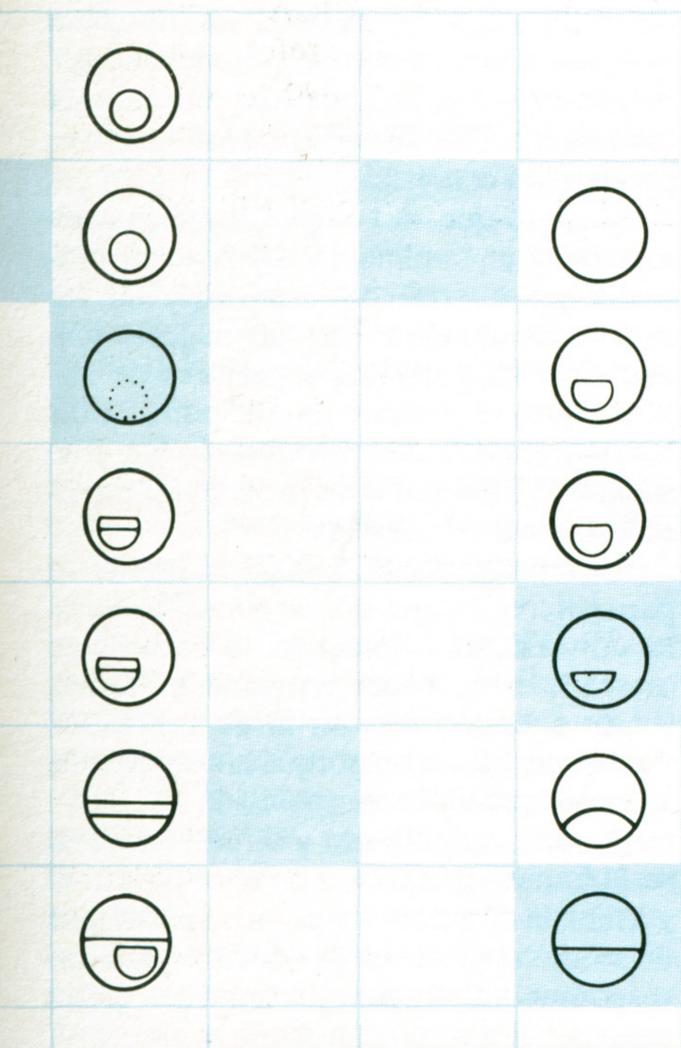
DGCS + cloruro de alilo = DGBAC

En México los investigadores del I.N.A.O.E.-PERLAB, han desarrollado vías diferentes de síntesis, cuya patente protege el siguiente proceso:

V. Fosgeno (líquido) + alcohol alílico = cloroformiato de alilo

Cloroformiato de alilo + dietilenglicol = DGBAC

Lentes monofocales y multifocales



La primera reacción en exceso de fosgeno líquido favorece un cloroformiato de alta pureza, poco contenido de oligómeros y de residuos de cloro. La patente en cuestión incluye otros monómeros de la misma familia, como el monotilen, trietilen, propilen y dipropilen bis alil carbonato, el alil y tris alil carbonato de glicerol, así como el dialil carbonato.

Otra patente en trámite concierne a uno de los productos intermedios de esos monómeros, el fosgeno (cloruro de carbonylo), que se utiliza en la síntesis de una amplia variedad de compuestos, como por ejemplo los monómeros disocianatos que se utilizan en la industria de los poliuretanos

así como también en las amidas heterocíclicas, particularmente los azoles que son intermediarios valiosos en la síntesis de micromoléculas, algunas de gran utilidad en la Industria Farmacéutica.

El fosgeno también es básico en la industria de los pesticidas, y desafortunadamente se le ha dado gran utilidad en la llamada industria de las armas químicas, desde los días de la 1a. Guerra Mundial ("gas mostaza"). Al efecto, los pesticidas del tipo N-metil-carbomatos, se fabrican a partir del fosgeno, que en combinación con la metilamina conduce al isocianato de metilo, el cual está al origen de algunos de los modernos gases de combate más peligrosos y destructivos que existen e incluso utilizados como método de disuasión por algunos pocos países.

También con patente en trámite está el proceso para la síntesis del alcohol alílico, cuya utilidad es muy amplia en la producción de acroelina, glicerol, acetato de alilo, trialifosfato, en la producción de plásticos de ingeniería, polímeros retardadores de flama, agentes reticulares, vehículos de pigmentación, iniciadores para la producción de poliésteres, aislantes eléctricos, láminas estructurales de dialilmaleato, algunos prepolímeros del tipo de Dapón M y Dapón 33, etcétera.

El cloroformiato de alilo se utiliza en la síntesis intermedia para productos farmacéuticos y producción de todo tipo de compuestos conteniendo grupos estructurales tales como carbomatos, carbonato, pirocarbonatos, uretano y otros. En México no se comercializan el fosgeno, el alcohol alílico y el cloroformiato de alilo.

El proyecto de los investigadores nacionales para producir en México el monómero DGBAC puede realizarse en varios niveles, desde el más simple como el importar el cloroformiato de alilo y sintetizarlo con dietilenglicol producido en México, previa optimización para obtener dietilenglicol de grado óptico, o bien importar el alcohol alílico y producir el fosgeno líquido para sintetizar el cloroformiato de alilo, hasta el nivel más complejo produciendo también el alcohol alílico. Sin embargo, esta última opción requiere de un estudio que cuantifique el consumo nacional y la posibilidad de exportación del alcohol alílico, pues su punto de equilibrio es demasiado alto, así como también la inversión requerida.

3. POLIMERIZACION DEL DGBAC Y PRODUCCION DE MANUFACTURAS

En lo concerniente a la tecnología para la producción de manufacturas plásticas a partir de resinas termofijas como el DGBAC, existen diversas patentes³. En el en-

foque más riguroso, la tecnología está basada en el desarrollo de una cinética de polimerización, que involucra la resolución analítica-numérica de sistemas de ecuaciones integro-diferenciales de cierto grado de complejidad, con una cantidad considerable de parámetros.

A partir de esa cinética de polimerización pueden derivarse diversos ciclos de curado, acorde a las características particulares de cada monómero (peso específico, viscosidad, etc.) del iniciador empleado (absorbentes, aceleradores, etc.), acorde también al espesor, diámetro y curvatura de la manufactura deseada, el grosor, diámetro y material de los moldes y gáskets, y el tiempo que se desea invertir en el fraguado. Esto hace que a menudo los fabricantes de manufacturas sean en cierta medida dependientes de los productores de monómero, pues no tienen fácil acceso a ningún cambio en los parámetros del proceso, a menos que sea de forma totalmente empírica, con las subsecuentes implicaciones en cuanto al tiempo invertido en ese proceso de prueba y ensaye.

La tecnología para la polimerización del DGBAC realizada por los investigadores mexicanos está con patente en trámite ante la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI). Entre el tipo de manufacturas que se producen a partir del DGBAC se pueden mencionar, entre otras, las siguientes: en la industria óptica se utiliza para prismas, objetivos, lentes, espejos y filtros, en cámaras fotográficas, retroproyectores, teodolitos, y en microscopios y telescopios escolares.

También como sustituto del vidrio en manufacturas que requieren alta resistencia al impacto, al ataque químico, la abrasión y el calor, y se emplea por ejemplo, en ventanillas de aviones, ventanas de automóviles blindados, ventanillas de bancos, chalecos blindados, parabrisas de motocicletas y lanchas, cascos para motociclistas, policías, bomberos, ventanas de observación de laboratorio, industriales, lavadoras, mascarillas de soldar, goggles y lentes de seguridad, cubiertas transparentes de equipos de cómputo, electrónico y de laboratorio, lentes para esquiar, detectores de radiación por trazas nucleares, etcétera.

Ciertos copolímeros del DGBAC se utilizan en la industria automotriz para carrocerías y diversas partes. Cuando el monómero no ha alcanzado aún su completa polimerización, sino que se encuentra en estado del gel, se utiliza como pegamento en la industria óptica para unir componentes. Todas estas manufacturas conjuntamente representan solamente el 10% del consumo mundial del monómero,

pasa a la pág. 24

3.Fowler C., Ophthal. Physiol. Opt. Vol. 3, pp 193-196, 1983.