

66512



P.- 3650.

4468

15 JUN 1902

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 DE TREY FRÈRES, SOCIÉTÉ ANONYME, entidad suiza,
establecida en Nürenbergstrasse, 19, Zürich, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER RESINAS ARTIFICIA-
LES ENDURECIBLES".

El invento se refiere a un procedimiento para ob-
tener resinas artificiales endurecibles.

5 Se sabe hace mucho tiempo que se puede polimerizar
óxido de etileno por catalizadores y que de este modo se ob-
tienen productos de distintas propiedades físicas. También
se pueden polimerizar derivados del óxido de etileno. Se ob-
tienen productos que son fusibles.

10 Ahora se ha descubierto que, si se calientan, con
ciertos catalizadores, derivados de óxido de etileno ya cono-
cidos, que por lo menos contienen dos grupos de óxido de eti-
leno en la molécula, aparece también polimerización, produ-
ciéndose sustancias no fusibles que tienen una notable propie-
dad de resistencia química y física.



Tales derivados de óxido de etileno son, por ejemplo, combinaciones obtenibles por reacción de un difenol con epiclorhidrina en solución alcalina. Es especialmente adecuado el 4,4'-dioxidifenilpropano (el llamado difenilolpropano) que se produce por condensación de fenol y acetona bajo la influencia de ácido clorhídrico. Muy en general, estos derivados del óxido de etileno se pueden preparar, en la forma ya conocida, como sigue:

Se hace reaccionar con epiclorhidrina difenol en solución alcalina, acuosa o alcohólica. Así se produce un derivado de óxido de etileno que, según las condiciones de trabajo empleadas, puede ser monomolecular o polimerizado ya en cierto grado.

También se puede hacer reaccionar el difenol con 2 mol de α -diclorhidrina en presencia de 4 mol de NaOH, lo que conduce directamente al derivado de óxido de etileno. Por lavado, o solución y filtrado, se separan los cloruros así formados, y el producto se libera del disolvente o de agua por calentamiento, eventualmente en el vacío. Queda una sustancia resinosa.

Los derivados del óxido de etileno pueden también ser ya parcialmente polimerizados.

Como catalizadores para la reacción de polimerización según el invento son las más adecuadas sustancias básicas, como bases inorgánicas u orgánicas.

Como ejemplos de catalizadores se indicarán los siguientes cuerpos:

Bases inorgánicas: hidróxidos alcalinos, óxido cálcico, amida sódica etc.



Bases orgánicas: Aminas (especialmente secundarias) como dietilamina, dibutilamina, piperidina, ~~tri~~etilamina, trietanolamina etc., y además derivados de estas aminas, como por ejemplo, benzoato de piperidina, pentametilen-ditiocarbamato de piperidina, dietilamindietilditiocarbamato, así como la combinación de piperidina con benzaldehído etc.

Para realizar la polimerización, lo mejor es fundir el derivado de óxido de etileno y añadir el catalizador a la masa fundida. Las cantidades de catalizadores oscilan comúnmente entre 0, 1 y 5% del derivado de óxido de etileno a polimerizar.

El endurecimiento tiene lugar con bastante rapidez, y puede estar terminado por ejemplo, en una hora a 100°. También se puede trabajar a temperaturas más altas. Pero si se quieren obtener piezas sin burbujas, es preciso quedar por debajo del punto de ebullición de la amina empleada como catalizador.

La reacción de endurecimiento no es perturbada por agua ni vapor de agua; por el contrario, pequeñas cantidades de agua parecen aumentar la velocidad de la reacción.

Esta propiedad de la resina es muy valiosa para ciertos fines, por ejemplo, para la construcción de prótesis dentarias, en las que es preciso trabajar en moldes de escayola húmedos. Las resinas pueden en su caso colorearse en cualquier tono con colores orgánicos o inorgánicos. Se les pueden añadir también sustancias de carga, como amianto o serrín, así como plastificantes. Pero los colorantes, las sustancias de carga y los plastificantes deben ser inertes con relación al cuerpo básico empleado como catalizador.



Ejemplo I.

Se disuelven 110 g. de resorcina en 2 mol de lejía sódica al 20%, se calienta a 75° y se vierten a gotas durante media hora 188 g. de epíclorhidrina, con agitación constante; se agita una hora más, se deja enfriar y se lava para separar el cloro. Luego el producto separado se deshidrata, se echan en la fusión 5 g. de piperidina y se deja enfriar. Se obtiene una resina soluble en acetona y benzol, que funde a unos 65°. Por calentamiento a 100° durante hora y media la resina se vuelve infusible e insoluble.

Ejemplo II.

Se disuelven en 2 mol de lejía sódica al 15% 228 g. de difenilolpropano y se calienta a 65° C. En esta solución se vierten a gotas durante 1 hora a la misma temperatura y agitando continuamente, 185 g. de epíclorhidrina. Se forma primero una resina blanda, que se endurece cada vez más. Cuando se ha alcanzado la consistencia deseada, la resina se lava para separar el cloro. También se puede disolver la resina en acetona y filtrar las sales separadas. Luego la resina se deshidrata (eventualmente se liberta del disolvente). Queda una resina dura de color ligeramente amarillento. Punto de fusión unos 75°. Luego esta resina se funde, y se añade a la fusión un 4 % de pentameten-ditiocarbaminato de piperidina; por calentamiento durante una hora a 100° se vuelve infusible e insoluble. La resina no endurecida es soluble en acetona, cloroformo y alcoholbenzol 1:4; es insoluble en agua, benzol y tetracloruro de carbono.

Las sustancias endurecidas son duras, pero no que-



bradizas, y de color ligeramente amarillento. Son insensibles a la luz y al agua. Resisten a la temperatura hasta 100°. Se pueden elaborar bien, ya sea a lima, por fresado o a torno.

5 Los productos obtenidos se pueden emplear para fabricar objetos colados y prensados, por ejemplo, artículos de fantasía, artículos electrotécnicos y bolas de billar. Sus soluciones se pueden emplear también como barnices que se endurecen muy rápidamente, tienen gran poder de adherencia y buena capacidad de resistencia.

10 Un campo especial de aplicación es la confección de prótesis dentarias, porque estas resinas se pueden endurecer directamente en los habituales moldes de escayola húmedos sin emplear un aislador.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 16 de Junio de 1943, bajo el Número G. 83.202, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

=====
===== N O T A =====
=====

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

25 1º. Un procedimiento para obtener resinas artificiales endurecibles de derivados del óxido de etileno, caracterizado por que derivados de óxido de etileno que contienen por lo menos dos grupos de óxido de etileno por molécula se tratan con catalizadores básicos, con lo cual se obtienen sustancias insolubles e infusibles.

15 JUN



186512

2º. Un procedimiento para obtener resinas artificiales endurecibles.

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

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

Madrid a 15 JUN 1944

P. A.

Albano de Encabure
Por Poder