

276274



28 MAR 1962 276274

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INTRODUCCION

formulada en 7 de Abril de 1.962, con el Núm. 276.274

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESS-  
LER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frank-  
furt (Main), República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS ORGANICOS"

Es conocido polimerizar compuestos orgánicos con dobles en-  
laces terminales ó centrales entre dos átomos de carbono. Como ta-  
les compuestos son aplicables, por ejemplo, el estírol o sus deri-  
vados, el ácido acrílico y metacrílico o sus esteres, compuestos de  
5 vinilo, acrilonitrilo, butadieno, clorobutadieno, dimetilbutadieno,  
de por sí o en mezcla uno con otro. La polimerización de estos com-  
puestos se puede realizar en solución o en emulsión o en bloque.  
Para muchos fines, se puede polimerizar con ventaja un sistema que  
consiste en una solución o suspensión de un material de alta mole-  
10 culalidad en un material monómero polimerizable. Mezclas de este

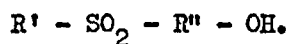


tipo se pueden utilizar con éxito, por ejemplo, para fines dentales.

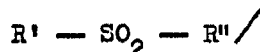
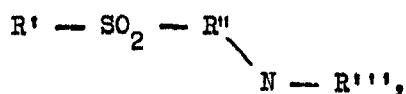
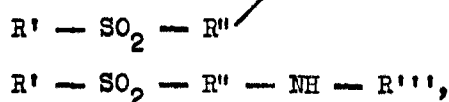
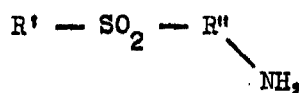
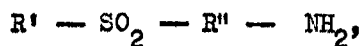
Para la polimerización de materiales o mezclas de materiales de este tipo, se han propuesto ya diversos catalizadores, especialmente sistemas Redox.

Se ha encontrado ahora que, como catalizadores se pueden utilizar aquí, con éxito extraordinario, sistemas que, por una parte, contienen un producto de transformación de una alfa-oxisulfona con una amina primaria o amoníaco, y, por otra parte, compuestos cuaternarios tales que den la reacción del azul de bromofenol. Están excluidos los derivados de betaína de la fórmula general  $R_3N^+(CH_2)_nCOOR)^+Cl^-$  y derivados de hidroxilamina de la fórmula general  $(R_3N.OH)^+Cl^-$ . R significa radicales alifáticos, aromáticos, hidroaromáticos o heterocíclicos.

Las alfa-oxisulfonas tienen la fórmula general



Aquí R' significa un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico, R'' significa, preferentemente, un radical alifático con dos valencias libres. En la transformación de alfa-oxisulfonas de este tipo, con amoníaco o aminas primarias, se forman compuestos de las fórmulas generales

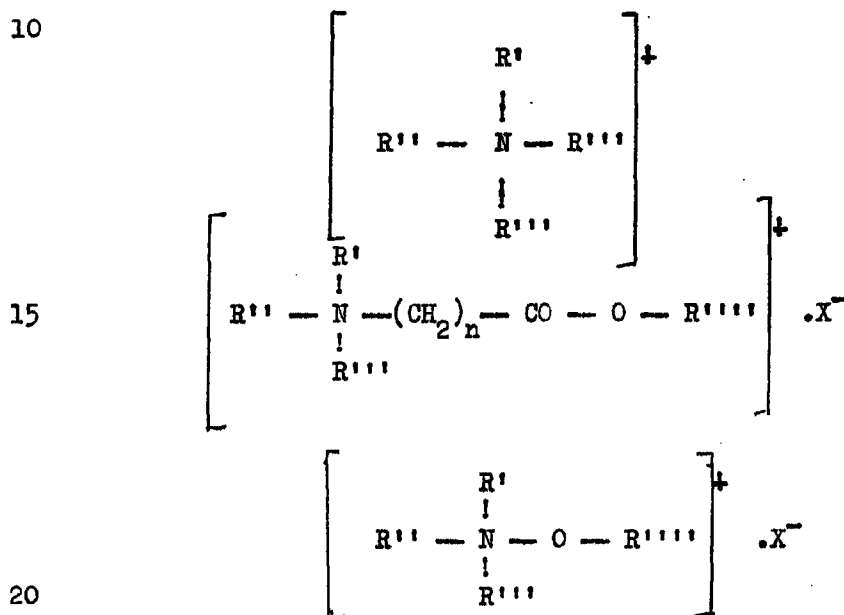




donde R''' significa un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico.

En la revista "Proc. Soc. Exper. Biol. Med., 81 (1952), Pp. 105 hasta 109" se describe un procedimiento para la determinación de, preferentemente, compuestos de amonio cuaternario, por reacción con azul de bromofenol en solución acuosa.

Otras investigaciones realizadas por nosotros, han dado como resultado que esta reacción tiene lugar con todos los compuestos que tengan las fórmulas generales:



En este caso, R', R'', R''' y R'''' significan radicales alifáticos, aromáticos, hidroaromáticos o heterocíclicos, X significa un radical ácido que es, preferentemente, un halógeno, por ejemplo, cloro, pero que puede significar también otro radical ácido, por ejemplo, el radical del ácido sulfúrico, de ácido fosfórico o un radical sulfona.

Se ha encontrado que se pueden utilizar con especial ventaja compuesto que dan la reacción de azul de bromofenol, los cuales son solubles en las cantidades utilizadas, en el compuesto a polimeri-

276274



zar. Están excluidos los derivados de betaina de la fórmula general  $(R_3N.(CH_2)_n.COOR)^+Cl^-$  y los derivados de la hidroxilamina de la fórmula general  $(R_3N.OR)^+Cl^-$ .

5 La polimerización se puede realizar con buen éxito, en presencia de oxígeno. El oxígeno se utilizará, convenientemente, en forma peróxidica, por ejemplo, como peróxido de hidrógeno o como peróxido de dibenzoilo.

10 El transcurso de la polimerización se puede mejorar, además, si se añaden pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes mono o polivalentes. La presencia de pequeñas cantidades de agua, actúa asimismo, favoreciendo la polimerización.

15 La polimerización de acuerdo con la invención, se realiza ventajosamente en bloque. Aquí, se pueden mantener las temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, a la temperatura ambiente o inferiores; en algunos casos, la polimerización se puede acelerar, también, por calentamiento.

20 El procedimiento de la invención se emplea, con especial éxito, para la polimerización de mezclas que consisten en una solución o dispersión de, por lo menos, un compuesto polímero en, por lo menos, un compuesto monómero polimerizable líquido.

25 Para la estabilización del componentes monómero del material de partida, ha demostrado ser conveniente la adición de pequeñas cantidades de resinas de poliéster, por ejemplo, de productos de transformación del ácido maleico o fumárico con dioles. Estas resinas de poliéster deben ser solubles en la porción monómera.  
30 Las combinaciones de catalizador de acuerdo con la invención, son adecuadas especialmente para la preparación de preparados dentales, por ejemplo, para la fabricación de prótesis, empastos dentales, y composturas para prótesis, pero, también, para otras finalidades técnicas, por ejemplo, para masas de espátula, para adhesi-

276274 26 MAR 1954



vos o para barnices de reacción. Son utilizables en combinación con metacrilato y polvo de metacrilato en perlas monómeros. No obstante, su empleo no está limitado, de ningún modo, sólo para este sistema.

5            Tales sistemas se caracterizan, en tanto se refieren al empleo en el sector dental, por una polimerización especialmente rápida, por una dureza superficial excelente y una polimerización completa también de las capas más finas. La elevada estabilidad del color satisface también las exigencias ya crecidas en este sentido, y ahora mayores, tales sistemas, además de los medios de carga, material fibroso, y fibras de vidrio, pueden contener, también, los pigmentos corrientes.

10            En los preparados de dos componentes para el campo dental, es conveniente mezclar el peróxido y el derivado de la alfa-oxisulfona, con el componente pulverulento, y disolver en el monómero el compuesto de amonio cuaternario. Al metacrilato monómero se le pueden añadir, para ello, los estabilizadores corrientes.

#### Ejemplo 1.

20            0,6 ml. de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,7% de cloruro de feniletildihexilbenciloamonio y 1,7% de 1,2-propanodiol, así como 10 gammas de cobre por cada ml. (como naftenato), se mezclan con 1 gramo de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el cual se han mezclado 0,8% de una alfa-aminosulfona de la fórmula  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NH}$  y 0,8% de peróxido de diclorobencilo.

25            La masa se endurece en un recipiente de 25 mm. de diámetro al cabo de 9 3/4 minutos.

#### Ejemplo 2

30            0,6 ml. de éster metílico del ácido metacrílico monómero,

276274



5 que contiene 0,7% de cloruro de feniletildihexilbencilamonio, 1,7% de 1,2-propanodiol y 10 gammas de  $\text{Cu}^{++}$  por cada ml. (como naftenato), se mezclan con 1 gramo de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el cual se han mezclado 0,8% de di-(p-tolilsulfometil)-amina y 0,6% de peróxido de p-clorobenzoilo.

El endurecimiento superficial del producto de polimerización obtenido según el ejemplo 2, se comparó con un producto de acuerdo con el estado de la técnica, constituido por la siguiente composición:

10 0,6 ml de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,15% de clorhidrato de p-toliletildibutilamina, 2,5% de 1,2-propanodiol y 15 gammas de  $\text{Cu}^{++}$  por cada ml. (como naftenato), se mezclaron con 1 gramos de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se habían mezclado 0,8% de di-(p-tolilsulfometil)-amina y 0,6% de peróxido de p-clorobenzoilo.

15 El instante en que la probeta da un tono musical al golpearla con un instrumento esférico, es decir el principio del endurecimiento, se designa como "dureza a la percusión".

20 El instante en el que la superficie de la probeta no se araña por efecto de una presión relativamente fuerte con el instrumento esférico, es decir, el punto final del endurecimiento, se denomina, "resistente al rayado".

273274

26



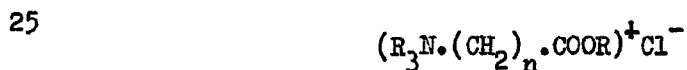
Endurecimiento final de la superficie  
a la temperatura ambiente, en el aire. -

5	Composición según	Tiempo de polimerización, en minutos	Dureza a la persucción después de minutos	Resistente al rayado después de minutos	Diferencia en minutos
	Estado de la técnica	9½ a 11	7 a 8½	15 a 17	8 a 8½
10		8 a 9¾	7 a 8	9½ a 11	2½ a 4

N O T A

15 Los punto de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

20 1º.- Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos con dobles enlaces terminales o centrales entre dos átomos de carbono, caracterizado por que se utiliza un sistema catalizador, el cual, por una parte, contiene por lo menos un producto de transformación de una alfa-oxisulfona con una amina primaria o amoníaco, y, por otra parte, por lo menos un compuesto cuaterrario, excluidos los derivados de betaína, de la fórmula general



y los derivados de hidroxilamina de la fórmula general  $(R_3N.OR)^+Cl^-$  el cual da la reacción del azul de bromofenol.

30 2º.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por la utilización de compuestos que dan la reacción del azul de bromofenol,

276274



los cuales son solubles en las cantidades utilizadas, en el compuesto a polimerizar.

5 3º.- Procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de oxígeno, preferentemente en forma peroxídica.

4º.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes mono- ó polivalentes.

10 5º.- Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de pequeñas cantidades de agua.

15 6º.- Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado porque la polimerización se realiza en bloque, a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, a la temperatura ambiente o inferiores.

20 7º.- Procedimiento según el punto 6, caracterizado porque se polimeriza una mezcla que consiste en una solución o dispersión de, por lo menos, un compuesto polímero en, por lo menos, un compuesto monómero líquido polimerizable.

8º.- Procedimiento según los puntos 1 a 7, caracterizado porque a la mezcla a polimerizar se le añaden pequeñas cantidades de poliésteres.

25 9º.- Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos.

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

276274

26



La presente Memoria consta de nueve hojas, escrita a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 MAY. 1962

F. A.

Alberto de Elzaburo  
Por Poder

MCR/.