

276275



276275

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS  
ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse  
9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS ORGANICOS"

---

Es sabido polimerizar compuestos orgánicos con dobles  
enlaces terminales o centrales entre dos átomos de carbono.  
Como tales compuestos entran en consideración, por ejemplo,  
el estírol o sus derivados, ácido acrílico y ácido metacrí-  
lico o sus ésteres, compuestos de vinilo, acrilonitrilo, bu-  
tadieno, clorobutadieno, dimetilbutadieno, por sí mismos o  
5 en mezclas entre sí. La polimerización de estos compuestos  
se puede realizar en solución o en emulsión o en bloque. Para  
muchas finalidades se puede polimerizar con ventaja un siste-

27027



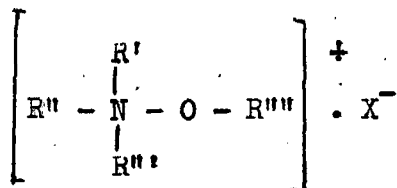
ma que consiste en una disolución o suspensión de un material de alta molecularidad en un material monómero polimerizable. Mezclas de esta clase se pueden utilizar, por ejemplo, con éxito para fines dentales.

5            Además se sabe utilizar como catalizadores para la polimerización de tales materiales o mezclas, sistemas Redox. En muchos casos se han acreditado combinaciones que contienen, por una parte, oxígeno, preferentemente en forma peroxídica, y, por otra parte, aminas y/o sus sales, preferentemente hidrohalegenuros, por ejemplo clorhidrato.

10           También se ha propuesto ya utilizar compuestos de amonio cuaternario y otros compuestos onio como aceleradores de la polimerización, en combinación con peróxidos y compuestos orgánicos de azufre, como ácido sulfínico o sus sales, alfa-oxisulfonas, sulfoxilatos, alfa-aminosulfonas, tioéteres, que, preferentemente, están sustituidos en posición alfa por un heteroátomo, por ejemplo nitrógeno, o mercaptanos con la presencia simultánea de halógeno lábil unido, además de pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes alifáticos mono o polivalentes, y/o  
15           pequeñas cantidades de agua.

20           Se ha encontrado ahora que la actividad de los catalizadores de la polimerización, especialmente de los sistemas Redox, se puede mejorar considerablemente si se les añaden derivados de hidroxilamina de la fórmula general:

25





los cuales no poseen ningún átomo de hidrógeno móvil, es decir, unido a oxígeno, nitrógeno o azufre. En la fórmula R', R'', R''', y R'''' significan un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico, y X significa un radical ácido.

Además se encontró que son especialmente activos los derivados de hidroxilamina que son solubles en las cantidades utilizadas, en los compuestos monómeros a polimerizar.

La actividad de los compuestos de acuerdo con la invención se puede mejorar además, si se les añaden pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes alifáticos mono o polivalentes.

Además se ha indicado que en muchos casos también la presencia de pequeñas cantidades de agua acelera considerablemente la polimerización. El procedimiento de la invención se puede utilizar con éxito especial en la polimerización en bloque. Las temperaturas a emplear pueden mantenerse relativamente bajas. En la mayor parte de los casos se puede realizar la polimerización ya a la temperatura ambiente o a temperaturas inferiores; en algunos casos la polimerización puede ser acelerada también por calentamiento.

En la polimerización en bloque de acuerdo con la invención, se utiliza convenientemente como material de partida una mezcla o una solución que contienen por lo menos un compuesto polimerizable monómero líquido y por lo menos un compuesto polímero.

Para la estabilización del componente monómero del material de partida ha demostrado ser conveniente la adición de pequeñas cantidades de resinas de poliéster, por ejemplo de productos de reacción de ácido maléico o ácido fumárico

276275



con dioles. Estas resinas de poliéster deben ser para ello solubles en la parte monómera.

5 Las combinaciones catalizadoras de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para la fabricación de preparados dentales, por ejemplo para la fabricación de prótesis, empastes dentales y composturas de prótesis, pero también para otras finalidades técnicas, como por ejemplo para masas de espátula, para adhesivos o barnices de reacción. Son utilizables en combinación con metacrilato monómero y metacrilato en gránulos. Su empleo no está sin embargo limitado de ningún modo a este sistema único.

10 Tales sistemas se caracterizan, en tanto llegan a utilizarse en el campo dental, por una polimerización especialmente rápida, por una dureza superficial excelente y polimerización completa también de las capas más finas. La elevada estabilidad del color satisface las exigencias ya crecidas desde este punto de vista y ahora mayores. Tales sistemas, además de los medios de carga, material fibroso, fibras de vidrio, pueden también contener los pigmentos corrientes.

15 Es conveniente, en los preparados de dos componentes para el campo dental, mezclar el peróxido y un derivado de una alfa-oxisulfona con el componente pulverulento, y disolver el derivado de hidroxilamina en el monómero. Para ello se pueden añadir al metacrilato monómero los estabilizadores corrientes.

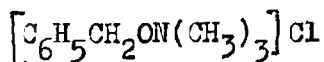
Ejemplos

30 1. 0,6 ml. de ester metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,5% de un derivado de hidroxilamina de

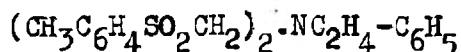
276274



la fórmula



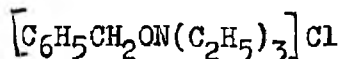
y 2% de 1,3-butilenglicol, así como 15 gammas de cobre por cada ml. (como naftenato), se mezclan con 1 gramo de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se han mezclado un 2% de una alfa-aminosulfona de la fórmula



así como 1% de peróxido de benzoilo.

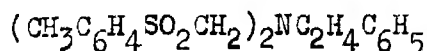
El endurecimiento de la masa, que se encuentra en forma de capa delgada en un recipiente de 25 mm. de diámetro, termina en 12 minutos, por lo cual el haber alcanzado el máximo de temperatura se considera como la terminación de la polimerización.

2. 0,6 ml. de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,5% de un derivado de hidroxilamina de la fórmula



y 2% de etanol, 1,5% de una resina de poliéster no saturado preparada a partir de anhídrido maléico y glicol, así como 10 gammas de cobre por cada ml (como naftenato), se mezclan con 1 gramo de éster del ácido metacrílico polímero, en el que se han mezclado un 2% de una alfa-aminosulfona de la fórmula

276275

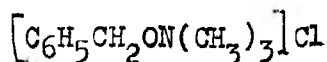


así como un 1% de peróxido de diclorobenzoilo.

5           La masa endurece al cabo de 13 minutos en un recipiente de 25 mm. de diámetro.

3.    0,6 ml. de éster metílico del ácido metacrílico monómero que contiene 0,5% de un derivado de hidroxilamina de la fórmula

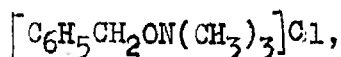
10



15           y 2% de 1,3-butilenglicol, así como 15 gammas de cobre por cada mililitro (como naftenato), se mezclan con 1 gramo de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se han mezclado un 2% de ácido p-toluensulfínico. La masa se endurece después de 16 minutos en un recipiente de 25 mm. de diámetro.

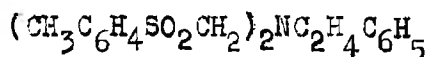
20    4.    Algunos gramos de una mezcla polimerizable constituida por 62% de resina de poliéster no saturado (preparado a partir de anhídrido maléico y glicol), 33% de monoestiroil y 5% de ácido acrílico se polimerizan por adición de 0,3% de un derivado de hidroxilamina de la fórmula

25



10 gammas de cobre por cada mililitro (como naftenato), 2% de una alfa-aminosulfona de la fórmula

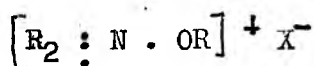
276275



así como un 1% de peróxido de benzoilo y un 1% de hidroperóxido de cumol, en un recipiente cilíndrico de 15 mm de diámetro.

La masa se endurece al cabo de 2 1/4 minutos.

5. Endurecimiento superficial de productos de polimerización, los cuales son preparados con sistemas catalizadores que contienen derivados de hidroxilamina de la fórmula general



en comparación con productos de acuerdo con el estado de la técnica.

A) Mezcla de polimerización según el estado de la técnica:

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

B) 0,6 ml. de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,28% de cloruro de benciloxi-trimetilamonio, 1,5% de 1,2-propanodiol y 30 gammas de  $\text{Cu}^{++}$  por cada ml (como acetato), se mezclan con 1 gramo de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se han mezclado 0,8% de di-(p-tolilsulfonmetil)-amina y 0,6% de peróxi-

276275.1



do de p-clorobenzoilo.

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

El instante en el que la superficie de la probeta no se araña por una presión moderadamente fuerte del instrumento esférico, es decir, el punto final del endurecimiento, se designa como "resistente al rayado".

Endurecimiento superficial a la temperatura ambiente, al aire

	Tiempo de polimerización en minutos	Duro a la percusión al cabo de minutos	Resistente al rayado al cabo de minutos	Diferencia en minutos
Ensayo A	9 1/2 a 11	7 a 8 1/2	15 a 17	8 a 8 1/2
Ensayo B	9 1/4 a 9 3/4	7 a 7 1/2	10 a 11	3 a 4

#### NOTA

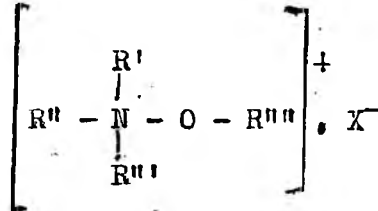
Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1º. - Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos con dobles enlaces terminales o centrales entre dos átomos de carbono, por catálisis por medio de un sistema Redox, caracterizado por que se añaden derivados de hidroxilamina que no tienen ningún átomo de hidrógeno

276275



móvil, es decir, unido a oxígeno, nitrógeno o azufre, de la fórmula general



donde R', R'', R''' y R'''' significan un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico y X un radical ácido.

2º. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que como sistema Redox se utiliza oxígeno, preferentemente en forma peróxídica, y compuestos orgánicos de azufre, como productos de reacción de alfa-oxisulfonas con amoníaco o aminas, además de tioéteres, mercaptanos, ácidos sulfínicos o sus sales y/o aminas, preferentemente aminas terciarias alifáticas o aromáticas y/o sus sales, preferentemente hidrohaleuros.

3º. - Procedimiento según los puntos 1 o 2, caracterizado porque se añaden además pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes alifáticos mono o polivalentes.

4º. - Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de pequeñas cantidades de agua.

5º. - Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado por que la polimerización se realiza en bloque a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo a la temperatura ambiente o inferiores.

6º. - Procedimiento según el punto 5, caracterizado

276275



porque se polimeriza una mezcla que consiste en una disolución o dispersión de, por lo menos, un compuesto polimérico en, por lo menos, un compuesto monómero líquido polimerizable.

5           7º. - Procedimiento según los puntos 2 a 6, caracterizado por que a la mezcla a polimerizar se le añaden pequeñas cantidades de poliésteres.

8º. - Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos.

10           Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, - 7 JUN. 1962

F. A.  
Albergo de Elzabara  
Por Poder.

DG/16