

276276

P - 22.595

276276



27 JUN 1962

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

formulada el 7 de Abril de 1962, con el nº 276.276

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  
CON DOBLES ENLACES".

Es sabido polimerizar compuestos orgánicos con dobles  
enlaces terminales o centrales entre dos átomos de carbono.  
Como tales compuestos entran en consideración, por ejemplo,  
estireno o sus derivados, ácido acrílico y ácido metacrílico  
o sus ésteres, compuestos de vinilo, acrilonitrilo, butadie-  
no, clorobutadieno, dimetilbutadieno, por sí mismos o en mez-  
clas uno con otro. La polimerización de estos compuestos se  
puede realizar en solución o en emulsión o en bloque. Para  
muchas finalidades puede polimerizarse con ventaja un sis-

5

276276



tema que consiste en una solución o suspensión de un material de alta molecularidad en un material monómero polimerizable. Mezclas de este tipo se pueden utilizar con buen éxito, por ejemplo, para fines dentales.

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

10            La patente U.S.A. nº 2.684.954 ha divulgado, además, un procedimiento de polimerización en emulsión para compuestos orgánicos polimerizables no saturados, que se realiza en presencia de sales de N-alcohol-beta-alaninas.

15            También ha sido ya propuesto utilizar compuestos de anonio cuaternario y otros compuestos onio como aceleradores de la polimerización en combinación con peróxidos y compuestos orgánicos de azufre, como ácidos sulfínicos 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 halógenos unidos en forma lábil, además de pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes alifáticos mono o polivalentes y/o pequeñas cantidades de agua.

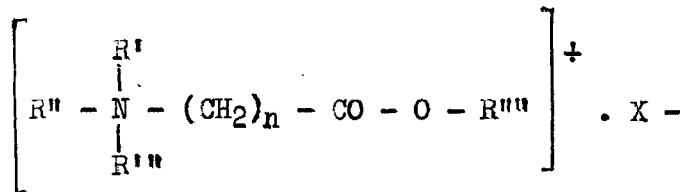
20            Ahora se ha encontrado que la actividad de los catalizadores de polimerización, especialmente de los sistemas Redox, en la polimerización en solución o en bloque, se puede mejorar considerablemente añadiendo compuestos

276276



de betaína que se obtienen por desdoblamiento del anillo de betaína. Los compuestos de esta clase en el sentido de la invención, tienen la fórmula general

5



10

Aquí  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  significan un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico,  $R''''$  significa hidrógeno o un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico, y  $X$  un radical ácido.

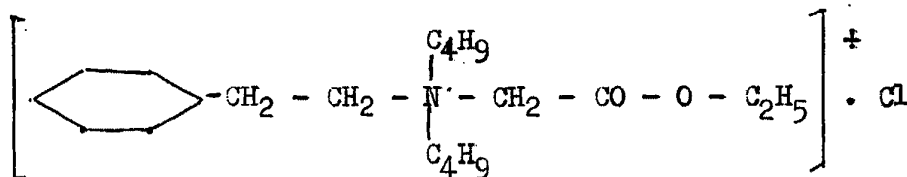
15

Además se ha encontrado que son especialmente activos aquellos derivados de betaína que son solubles, en las cantidades utilizadas, en los compuestos monómeros a polimerizar.

20

Dentro de este grupo han demostrado ser especialmente adecuados los cloruros de los esteres trialcohilaminoacéticos, o los cloruros de los esteres del ácido trialcohilaminoacético que contienen un grupo arilo desplazado del nitrógeno por dos o más grupos  $-CH_2$ . Un compuesto de esta clase es, por ejemplo, el cloruro del éster etílico del ácido feniletildibutilaminoacético de la fórmula

25



30

276276



En estas formas el ión cloro puede ser sustituido también por otros iones, por ejemplo, por el radical sulfato, el radical fosfato o el radical de un ácido sulfínico o de un derivado del ácido sulfínico.

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

10 Se ha señalado, además, que en muchos casos la presencia también de pequeñas cantidades de agua, acelera considerablemente la polimerización.

15 El procedimiento de la invención se puede utilizar con especial éxito en la polimerización en bloque. Las temperaturas a utilizar aquí pueden ser mantenidas 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.

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

25 Para estabilizar el 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 del ácido maléico o del ácido fumárico con dioles. Estas resinas de poliéster deben para ello ser solubles en la parte monómera.

30 Las combinaciones catalizadoras de acuerdo con la in-

276276 .6



vención 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 otros fines técnicos, por ejemplo para masas de espátula, adhesivos o barnices de reacción. Son utilizables en combinación con metacrilato monómero y polvo de metacrilato en gránulos. Sin embargo, su empleo no está de ningún modo limitado a este sistema.

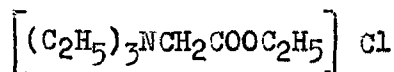
Tales sistemas se caracterizan, en tanto se utilizan en el campo dental, por una polimerización especialmente rápida, por una excelente dureza superficial y por una polimerización completa también en capas finas. La elevada estabilidad del color cumple también con las exigencias crecidas ya desde este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

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

#### Ejemplo 1

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

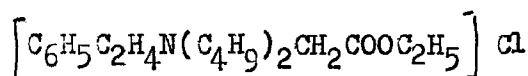
276276



5 y 2% de metanol así como 10 gammas de cobre por cada ml (como naftenato), se mezclan con 1 g de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se han incorporado 2% de ácido p-toluolsulfínico y 1% de peróxido de benzoilo. La masa se endurece al cabo de 11 minutos, en un recipiente de 25 mm de diámetro.

## Ejemplo 2

10 0,6 ml de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,4% de un derivado de betaína de la fórmula



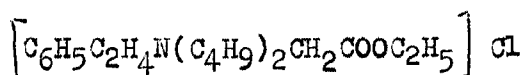
15 y 1,5% de 1,2-propilén-glicol así como 30 gammas de cobre por cada ml (como naftenato), se mezclan con 1 g de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se ha incorporado un 1% de un tioéter alfa-sustituido de la fórmula

20  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2$ -piperidilo.

La masa se endurece al cabo de 16 minutos, en un recipiente de 25 mm de diámetro.

## Ejemplo 3

25 0,6 ml de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene 0,5% de un derivado de betaína de la fórmula



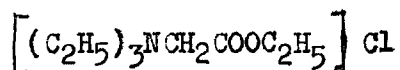
276276



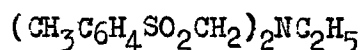
5 2% de 1,3-butilén-glicol, 5% de ácido acrílico, así como 10  
gamma de cobre por cada ml (como naftenato), se mezclan  
con 1 g de éster metílico del ácido metacrílico polímero,  
en el que se han incorporado 2% de dodecilmercaptano y 1%  
5 de peróxido de lauroilo.

#### Ejemplo 4

10 0,6 ml de éster metílico del ácido metacrílico monó-  
mero, que contiene 0,5% de un derivado de betaina de la fór-  
mula



15 y 2% de metanol, 1,5% de una resina de poliéster no satura-  
do preparada a partir de anhídrido del ácido maléico y gli-  
col, así como 10 gamma de cobre por cada ml (como naftena-  
to), se mezclan con 1 g de éster metílico del ácido meta-  
acrílico polímero, en el que se ha incorporado un 2% de alfa-  
aminosulfona de la fórmula



20 y 1% de peróxido de diclorobenzoilo.

25 La masa se endurece al cabo de 9 minutos, en un re-  
cipiente de 25 mm de diámetro.

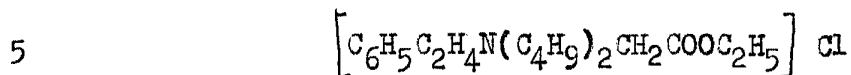
#### Ejemplo 5

30 Se polimerizan algunos gramos de una mezcla polimeri-  
zable compuesta por el 62% de resina de poliéster no satu-  
rado (preparada a partir de anhídrido del ácido maléico y

276276



glicol), 33% de monoestírol y 5% de ácido acrílico, por adición de 0,3% de un derivado de betaína de la fórmula



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



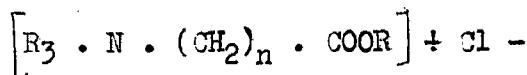
así como un 1% de peróxido de benzoilo y un 1% de hidropéroxido de cumol, en un recipiente cilíndrico de 15 mm de diámetro. La masa endurece al cabo de 1 3/4 minutos.

15

#### Ejemplo 6

Endurecimiento superficial de productos de polimerización, que se preparan por medio de sistemas catalizadores que contienen compuestos de betaína de la fórmula general

20



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

A. Mezcla de polimerización de acuerdo con el estado de la técnica:

30 0,6 ml de éster metílico monómero del ácido metacrílico, que contienen 0,15% de clorhidrato de p-toliletil-di-

276276



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

B. Mezcla de polimerización según el procedimiento de acuerdo con la invención:

0,6 ml de éster metílico del ácido metacrílico monómero que contiene 0,3% de cloruro del éster etílico del ácido trietilaminoacético, 2,5% de 1,2-propanodiol y 15 gammas de  $\text{Cu}^{++}$  por cada ml (como naftenato), se mezclan con 1 g de éster metílico del ácido metacrílico polímero, en el que se han incorporado 0,8% de di-(p-tolilsulfonmetil)-amina y 0,6% de peróxido de p-clorobenzoilo.

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

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

Endurecimiento final 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 bis 11	7 bis 8 1/2	15 bis 17	8 bis 8 1/2
Ensayo B	8 1/4 bis 9 1/4	6 1/2 bis 7	8 1/2 bis 10	2 1/2 bis 3 1/2

276276



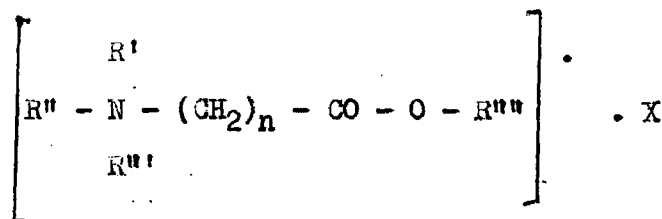
## N O T A

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

5

1ª. - Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos con dobles enlaces terminales o centrales entre dos átomos de carbono, en disolución o en bloque, por catálisis por medio de un sistema Redox, caracterizado por que se añaden derivados de betaina que corresponden a la fórmula general

10



15

donde R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup> y R<sup>III</sup> significan un radical alifático, aromático hidroaromático o heterocíclico, R<sup>III</sup> significa hidrógeno o un radical alifático, aromático, hidroaromático o heterocíclico, X significa un radical ácido y n un número entero.

20

2ª. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que como sistema Redox se utilizan oxígeno, preferentemente en forma peroxídica, y compuestos de azufre orgánicos, 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 hidrohalegenuros.

25

276276



3º. - Procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado por que se utiliza un derivado de betaína que es soluble en las cantidades utilizadas, en el compuesto a polimerizar.

5 4º. - Procedimiento según el punto 3, caracterizado por que como derivado de betaína se utiliza un cloruro del éster del ácido trialcoholaminoacético.

10 5º. - Procedimiento según el punto 3, caracterizado por que se utiliza un cloruro del éster del ácido trialcoholaminoacético que contiene, por lo menos, un grupo alilo desplazado por dos grupos-CH<sub>2</sub>.

15 6º. - Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado por que se utilizan además pequeñas cantidades de compuestos de metales pesados y/o alcoholes alifáticos mono o polivalentes.

7º. - Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado por que la polimerización se realiza en presencia de pequeñas cantidades de agua.

20 8º. - Procedimiento según los puntos 1 a 7, caracterizado por que la polimerización en bloque se realiza a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo a la temperatura ambiente o inferiores.

25 9º. - Procedimiento según el punto 8, caracterizado por que se polimeriza una mezcla que consiste en una disolución o dispersión de, por lo menos, un compuesto polímero en, por lo menos, un compuesto polimerizable monómero líquido.

30 10º. - Procedimiento según los puntos 1 a 9, caracterizado por que a la mezcla a polimerizar, se añaden pequeñas cantidades de poliésteres.

276276



119. - Procedimiento para la polimerización de compuestos orgánicos con dobles enlaces.

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

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

Madrid, - 6 JUN. 1962

P. A.

Alberto de Elizabara  
Por Poder.