

276280



276280

30 MAY 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 número 276.280

en

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDANSTALT VOR-  
MALS ROESSLER y W.C. HERAEUS G.m.b.H., entidades alemanas  
establecidas en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt, (Main),  
la 1ª y la 2ª en Hanau/Main, ambas en la República Fede-  
ral Alemana, por:

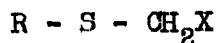
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE POLIMERIZA-  
CION".-

La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para la preparación de productos de polimerización a  
partir de compuestos orgánicos polimerizables con un gru-  
po metileno terminal unido por un doble enlace, como hi-  
drocarburos no saturados, compuestos de vinilo, ácidos  
5 acrílicos y alcohilacrílicos y sus derivados, estírol o  
compuestos alílicos, especialmente por polimerización en  
bloque, en el cual se utilizan tioéteres alfa-sustituídos

276280 JUN 30 MAY



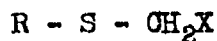
de la fórmula:



5 como aceleradores de la polimerización, fórmula en la cual R significa un radical hidrocarburo orgánico, especialmente aromático y X significa los radicales OH o NR'R" y R' o R" hidrógeno o radicales hidrocarburo que eventualmente están cerrados en un anillo, o R' significa el radical CH<sub>2</sub>-S-R.

10 Como aceleradores de la polimerización para la polimerización a baja temperatura de compuestos orgánicos no saturados, se han propuesto ya aminas terciarias, ácidos sulfínicos orgánicos, alfa-oxi- y alfa-aminosulfonas y mercaptanos.

15 Ahora se ha encontrado que, como aceleradores de la polimerización para la preparación de productos de polimerización a partir de compuestos orgánicos polimerizables con un grupo metileno terminal unido con un doble en  
20 lace, son especialmente adecuados tioéteres alfa-sustituídos de la fórmula general



25 donde R significa un radical hidrocarburo orgánico, especialmente aromático, y X significa los radicales OH o NR'R", mientras que R' o R" representan hidrógeno o radicales hidrocarburo, que están eventualmente cerrados en forma de anillo.

30 Ahora se ha encontrado que se puede obtener también una buena aceleración de la polimerización, si se utilizan los componentes de preparación de los tioéteres alfa-

276280

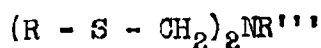


30 MAR

sustituídos mencionados, como aceleradores de la polimerización.

Significan un progreso especial los compuestos de la fórmula general

5



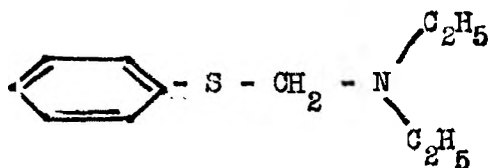
donde R''' significa hidrógeno o un radical hidrocarburo.

Compuestos orgánicos polimerizables con grupos metileno terminales que pueden ser polimerizados según el procedimiento de la invención, son, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos no saturados, por ejemplo, butadieno, 10 vinilacetileno o sus derivados, por ejemplo clorobutadieno, hidrocarburos orgánicos no saturados, por ejemplo, estireno o divinilbenzol, derivados del alcohol vinílico, 15 por ejemplo, cloruro de vinilo, éster vinílico o éter vinílico, ácidos acrílicos o ácidos alcoholacrílicos, por ejemplo, ácido metacrílico o sus derivados, por ejemplo aminas, nitrilos, cloruros y otros esteres o éteres, compuestos de alilo, por ejemplo, carbonato de diglicol dialilo o cianurato de trialilo. 20

Para estos compuestos, se utilizan como catalizadores de la polimerización de acuerdo con la invención, los mencionados tioéteres alfa-sustituídos, preferentemente aromáticos, por ejemplo, aquellos que tienen un radical 25 fenilo o tolilo, por ejemplo, como

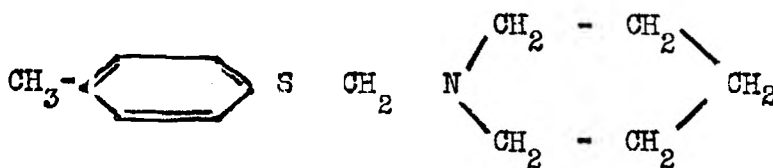
metilsulfuro de fenil-N-dietilamino

276280



metilsulfuro de p-tolil-piperidina

5



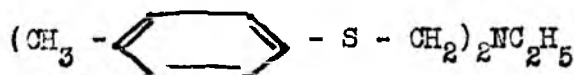
10

oximetilsulfuro de p-tolilo



15

di-(metilen-p-tolil-tioéter)-etilamina



20

Los tioéteres alfa-sustituídos utilizados como aceleradores de la polimerización, se pueden preparar, por ejemplo, según un procedimiento como el descrito por T.G. Levi, Gazz. chim. ital., 62 (1932), 775; Chemical Abstracts, 1933, 268; y G.F. Grillot y otros, Journ. Amer. Chem. Soc.,

25

76, (1954), 3969.

En general, se recomienda utilizar conjuntamente los compuestos con halógeno ionógeno, en sí conocidos como activadores de la polimerización, preferentemente hidrohalegenuros de bases orgánicas, especialmente de aminas alifá-

2 7 6 2 8 0



5 ticas, aromáticas o aralifáticas primarias, secundarias o terciarias, halogenuros de compuestos de amonio cuaternario, hidrohalegenuros de bases heterocíclicas y otros compuestos nitrogenados, como urea o isotiourea.

5 Además, es aconsejable, en general, añadir a la polimerización una pequeña cantidad de los diversos metales pesados, especialmente hierro, cobalto, cobre, manganeso, plomo o también metales del grupo del platino, y especialmente en forma de sus compuestos, por ejemplo de sus sales orgánicas o inorgánicas, como cloruros, acetatos, etc.

10 Es posible una pequeña adición de percompuestos, sin que en general sea necesaria.

15 Otros aceleradores de la polimerización en sí conocidos, como los compuestos que contienen azufre mencionados al principio, así como aminas terciarias, compuestos de amonio cuaternario o sus diversas sales, pueden ser añadidos en muchos casos con buena actividad.

20 La adición de pequeñas cantidades de acetonitrilo o de compuestos semejantes solubles en el monómero, es de especial ventaja.

25 El procedimiento de la invención es importante en los diversos procedimientos de polimerización, pero especialmente en la polimerización en bloque. Esta se realiza preferentemente de tal manera que el compuesto líquido monómero o en parte empezado a polimerizar, se polimeriza en presencia de polímeros, especialmente de polimerizados del compuesto a polimerizar en forma pulverulenta, pudiendo estar también disueltos en el monómero líquido otros compuestos de alta molecularidad.

30 Los productos de polimerización preparados de acuerdo

276230



do con el procedimiento de la invención, pueden ser utilizados en los más diversos terrenos y para numerosas finalidades; los materiales de adición correspondientes a las distintas condiciones se añaden a las mezclas de polimerización antes, durante o después de la polimerización. Como materiales de adición entran en consideración materiales de carga de diversas clases, óxidos metálicos de alta dispersión, medios de vulcanización, colorantes, pigmentos, plastificantes, medios para dar peso, etc. Los medios de estabilización para el monómero, por ejemplo hidroquinona o ácido ascórbico, no estorban a la polimerización según el procedimiento de la invención.

El procedimiento se acredita por ejemplo en la industria de los barnices, adhesivos y pinturas, además de para la preparación de masillas, masas de impregnación, masas para tapar juntas, llenadores de poros, para aislamientos eléctricos, materiales aislantes del calor y del soníco, masas para moldeo y para estampación.

Los cuerpos moldeados pueden con ello ser preparados en las formas más diversas, como fibras, películas, tubos, mangueras, esteras y cuerpos de configuración más complicada.

Son de especial importancia los productos de polimerización preparados de acuerdo con la invención en el terreno de la prótesis en general, pero especialmente en el terreno dental para la preparación de prótesis dentales, como paladares artificiales, puentes, dientes, empastes para dientes y raíces, ya que como consecuencia de la baja temperatura de polimerización y de los favorables tiempos de polimerización, los trabajos dentales neces-

276280 33



rios pueden realizarse también directamente en la boca. Evidentemente para estas aplicaciones se eligen entre los aceleradores de polimerización mencionados, aquellos que no son perjudiciales fisiológicamente.

5 La actividad catalítica sobresaliente de los tioéteres alfa-sustituídos descritos, se deduce de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

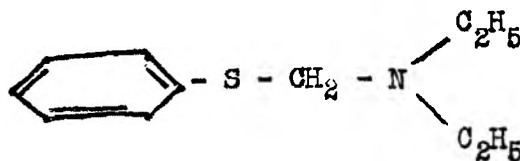
10

Se mezclaron siempre 1 cm<sup>3</sup> de ester metílico del ácido metacrílico, monómero, estabilizado con 0,006% de hidroquinona, con 2 g de éster metílico del ácido metacrílico, polímero, conteniendo el monómero 1,5% de un  
15 tioéter, 1 gamma de Cu<sup>++</sup>/cm<sup>3</sup> de monómero y 100 gammas de anión halógeno-/cm<sup>3</sup> de monómero (por ejemplo como clorhidrato de dibutilamina). Además, a cada mezcla se añadió a elección un 5% de acetonitrilo, con relación al monómero, realizándose la polimerización a una temperatura  
20 exterior de 23°C.

Se añadieron los siguientes tioéteres alfa-sustituídos:

1. Sulfuro de fenil-N-dietilamino-metilo

25

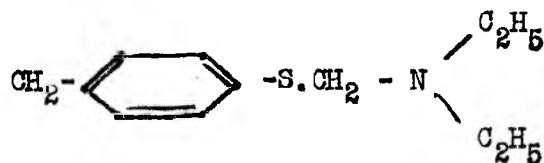


276280



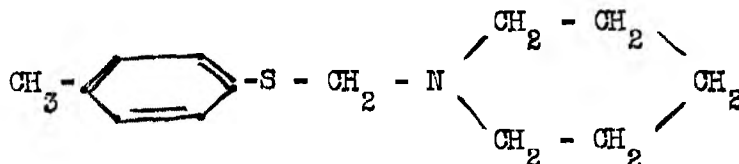
2. Sulfuro de p-tolil-N-dietilamino-metilo

5



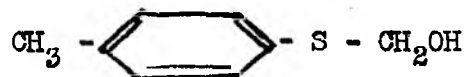
3. Sulfuro de p-tolil-piperidina-metilo

10



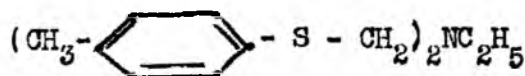
4. Sulfuro de p-tolil-oximetilo

15



5. Di-(metilén-p-tolil-tioéter)-etilamina

20



Los tiempos de polimerización y las temperaturas máximas conseguidas con estas mezclas, con y sin adición de acetónitrilo, utilizando los tioéteres alfa-sustituídos indicados, se deducen de la siguiente tabla.

276280



Acelerador de la polimerización	Duración de la polimerización sin $\text{CH}_3\text{CN}$	Temperatura máxima en $^{\circ}\text{C}$	Duración de la polimerización con $\text{CH}_3\text{CN}$	Temperatura máxima en $^{\circ}\text{C}$
1.	13'30''	52,0	8'30''	57,0
2.	9'30''	63,0	6'45''	63,0
3.	10'	54,5	6'45''	61,0
4.	- -	- -	8'15''	57,5
5.	10'	53,0	7'	55,0

Los polimerizados obtenidos según estos ejemplos, son de especial perfección y densidad; están caracterizados por una dureza y estabilidad a la luz destacadas, propiedades que tienen un especial valor en muchos terrenos de aplicación.

#### Ejemplo 2

Se emplearon siempre 0,1% de clorhidrato de dibutil amina, 2 g de monómero (estabilizado) sin adición de polímero, 2 gammas de  $\text{Cu}^{++}$ /g de monómero y 2% de acetonitrilo/g de monómero. La polimerización se realizó a la temperatura ambiente en un tubo de ensayo abierto, en condiciones no isotérmicas. Como medio de polimerización se utilizó uno de los tioéteres precedentemente mencionados:

a) Acido acrílico con una adición de 1% de medio de iniciación.

La polimerización se inicia al cabo de 1 1/2 minu-

276280

30M



tos y termina al cabo de 3 1/4 minutos.

b) Acido metacrílico con una adición de un 0,5% de medio de iniciación.

5 La polimerización se inicia inmediatamente y termina al cabo de 2 1/2 minutos.

c) Acrilonitrilo con una adición de un 1% de medio de iniciación.

La polimerización se inicia inmediatamente.

10 d) Dimetacrilato de tetrametileno con una adición de un 0,5% de medio de iniciación.

La polimerización se inicia inmediatamente y termina al cabo de 20 minutos.

e) Dimetacrilato de tetraetilenglicol con una adición de un 0,5% de medio de iniciación.

15 La polimerización se inicia inmediatamente y termina al cabo de 5 1/2 minutos.

Como medio de iniciación de tioéter se utilizó un derivado de la etiléndiamina  $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$ .

20 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se utilizan también como aceleradores de la polimerización, en lugar de los tioésteres mencionados, sus componentes de preparación, es decir, mercaptanos y formaldehído y eventualmente amoníaco o aminas.

25 Los mercaptanos adecuados para este otro procedimiento de acuerdo con la invención, pueden ser de naturaleza alifática, aromática, aralifática, cicloalifática o heterocíclica.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso debido a que se puede evitar la pre

276280



paración de tioéteres alfa-sustituídos.

En general, se recomienda utilizar compuestos con halógeno ionógeno, en sí conocidos, como activadores de la polimerización, preferentemente hidrohalegenuros de bases orgánicas, especialmente de aminas alifáticas, aromáticas o aralifáticas, primarias, secundarias o terciarias, halegenuros de compuestos de amonio cuaternario, hidrohalegenuros de bases heterocíclicas y otros compuestos nitrogenados como urea, o isotiourea.

Además, en este otro procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden añadir en la polimerización pequeñas cantidades de los distintos metales pesados, especialmente, hierro, cobalto, cobre, manganeso, plomo o también metales del grupo del platino, y especialmente en forma de sus compuestos, por ejemplo de sus sales inorgánicas u orgánicas, como cloruros y acetatos.

También es posible la pequeña adición de percompuestos, aunque, en general, no es necesaria.

En muchos casos, se pueden utilizar conjuntamente, con buena actividad, otros aceleradores de la polimerización en sí conocidos, como los compuestos que contienen azufre mencionados, así como aminas terciarias, compuestos de amonio cuaternario o sus diferentes sales.

De especial ventaja es la adición de pequeñas cantidades de acetonitrilo, o compuestos semejantes solubles en el monómero.

En los siguientes ejemplos 1 a 7, se mezclaron siempre 1 cm<sup>3</sup> de éster metílico del ácido metacrílico, estabilizado con 0,006% de hidroquinona, con 2 gramos de éster metílico del ácido metacrílico polímero, conteniendo

276280



el monómero 1 gamma de  $\text{Cu}^{++}/\text{cm}^3$  de monómero y 100 gammas de 1 anión halógeno $^-/\text{cm}^3$  de monómero (por ejemplo como clorhidrato de dibutilamina) y los componentes aceleradores de la polimerización. En lugar del tiocresol utilizado, se puede emplear también con éxito tiofenol.

Ejemplo 3

Se utilizaron 1,5% de tiocresol, 0,6% de formaldehido y 6% de acetonitrilo. Tiempo de polimerización 8 minutos. Temperatura máxima 48°C.

Ejemplo 4

Se utilizó 1,5% de tiocresol, 0,6% de formaldehido, 0,2% de metilamina y 6% de acetonitrilo. Tiempo de polimerización  $8\frac{1}{2}$  minutos. Temperatura máxima 55°C.

Ejemplo 5

Se utilizó 0,4% de tiocresol, 0,1% de formaldehido y 3% de metanol (en lugar de acetonitrilo). Tiempo de polimerización  $6\frac{1}{2}$  minutos. Temperatura máxima 54°C.

Ejemplo 6

Se utilizó 0,4% de bencilmercaptano, 0,2% de formaldehido, 3% de acetonitrilo y 1,5% de metanol. Tiempo de polimerización 12 minutos. Temperatura máxima 55°C.

276280 30



Ejemplo 7

5 Se utilizó 1,5% de dodecilmercaptano, 0,6% de formaldehído, 3% de acetonitrilo y 1,5% de metanol. Tiempo de polimerización 13 minutos. Temperatura máxima 51°C.

Ejemplo 8

10 Se utilizó 0,6% de tiofenol, 0,3% de formaldehído, 4% de acetonitrilo y 0,5% de metilamina. Tiempo de polimerización 11 minutos. Temperatura máxima 54°C.

Ejemplo 9

15 Se utilizó 0,6% de tiofenol, 0,4% de formaldehído, 0,4% de monometil anilina, 4% de acetonitrilo y 1% de metanol. Tiempo de polimerización 10 minutos. Temperatura máxima 49°C.

20

Ejemplo 10

Mezcla general: Se utilizó 1 gramo de monómero, 0,6% de tiofenol, 0,4% de formaldehído, 4% de acetonitrilo, 2 gammas de  $\text{Cu}^{++}$  y 100 gammas de  $\text{Cl}^-$ .

Monómero	Principio de la polimerización	Final de la polimerización
Acrilonitrilo	Después de 3 minutos	-
Dimetaacrilato de tetraetilenglicol	Inmediatamente	Después de 3,5 minutos (temperatura máxima 80°C)

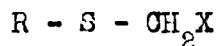
275280



NOTA

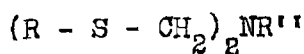
Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

19. - Procedimiento para la preparación de productos de polimerización a partir de compuestos orgánicos polimerizables con un grupo metileno terminal unido por un doble enlace, como hidrocarburos no saturados, compuestos de vinilo, ácidos acrílicos y ácidos alquilacrilicos y sus derivados, estireno o compuestos de alilo, especialmente por polimerización en bloque, caracterizado porque como aceleradores de la polimerización se utilizan tioéteres alfa-sustituídos de la fórmula



en la cual R significa un radical hidrocarburo aromático, X significa OH ó NR'R'', y R' y R'' significan hidrógeno o radicales hidrocarburo que eventualmente están cerrados en forma de anillo, o R' significa el radical CH<sub>2</sub>-S-R.

20. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se utilizan como aceleradores de la polimerización compuestos de la fórmula



21. - Procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado porque además del tioéter se utilizan compuestos con

276280



halógeno ionógeno, preferentemente hidrohalegenuros de bases orgánicas, especialmente de aminas, o halegenuros de compuestos de amonio cuaternario.

5 4a. - Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque además de los catalizadores mencionados, se añaden pequeñas cantidades de metales pesados, preferentemente en forma de compuestos.

10 5a. - Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque junto a los aceleradores de la polimerización mencionados, se utilizan pequeñas cantidades de acetoni-  
10 tri-  
10 lo.

15 6a. - Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado porque la polimerización se realiza como polimerización en bloque, en presencia de polímeros, especialmente de  
15 polimerizados del compuesto a polimerizar.

7a. - Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado porque, en lugar de los tioéteres mencionados se utilizan sus componentes de preparación, es decir, mercaptanos y formaldehído y, eventualmente, amoniaco o aminas.

20 8a. - Procedimiento según el punto 7, caracterizado porque para la preparación de los tioéteres se utilizan mercaptanos alifáticos, aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos.

25 9a. - Procedimiento de preparación de productos de polimerización.

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

276280



Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 MAY 1962

P.A.  
Alberto de Elzabarr  
Por Poder,

JVL