



276282
276282
12 JUN 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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 276.282

e n

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 Federal
Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE POLIME-
RIZACION".-

5 Han sido ya propuestos ácidos sulfínicos para la po-
limerización de materiales orgánicos a temperaturas compa-
rativamente bajas. Estas sustancias muestran en parte una
actividad considerable, pero presentan la desventaja de que
son inestables.

En la solicitud de Patente española número 276.338,
se señala que las sales de los ácidos sulfínicos con bases
orgánicas, especialmente con aminas primarias y secundarias,



276282

se caracterizan por una elevada actividad en la polimerización de compuestos orgánicos no saturados y por una estabilidad mayor.

5 De todos modos, la capacidad de almacenamiento de estas sales de ácidos sulfínicos deja todavía que desear.

10 Las sales inorgánicas de los ácidos sulfínicos, como las sales alcalinas o alcalinotérreas, son completamente estables, pero para algunas aplicaciones no con suficiente actividad sobre la polimerización. Así, por ejemplo, en una mezcla de una parte de metacrilato de metilo monómero y dos partes de metacrilato de metilo polímero, como es corriente para la preparación de piezas moldeadas en la técnica dental, al añadir a la temperatura ambiente p-toluolsulfonato sódico, no aparece durante varias horas 15 un endurecimiento suficiente. Las adiciones de peróxidos, por ejemplo de peróxido de dibenzoilo, en las condiciones indicadas, tampoco proporcionan en un plazo utilizable un endurecimiento del material.

20 Ahora se ha encontrado que se pueden preparar productos de polimerización, especialmente piezas moldeadas, a partir de compuestos orgánicos polimerizables, preferentemente compuestos con un grupo metileno terminal unido por un doble enlace, a temperaturas bajas y en un tiempo mínimo, utilizando como aceleradores de la polimerización 25 sales inorgánicas de ácidos sulfínicos, juntamente con hidrohalegenuros, especialmente clorhidratos de bases orgánicas nitrogenadas.

30 El procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención, es aplicable a los más diversos compuestos orgánicos polimerizables, entrando especialmente en consi-

273282



deración como materiales a polimerizar, compuestos con un grupo metileno unido por un doble enlace, como los siguientes: hidrocarburos no saturados de naturaleza alifática, por ejemplo, butadieno, fenilacetileno o sus derivados, por ejemplo, clorobutadieno, o aquellos de naturaleza aromática, por ejemplo, estirolo o divinil benzol, derivados del alcohol vinílico, por ejemplo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y otros esterres vinílicos o éteres vinílicos; preferentemente ácido acrílico o sus productos de sustitución, por ejemplo, ácido metacrílico o sus derivados, ésteres, éteres, aminas o nitrilos de estos compuestos; compuestos de alilo, como diglicol-carbonato de dialilo o cianurato de trialilo. Pero también pueden ser polimerizados compuestos en los que el doble enlace no se encuentra en el extremo de la cadena, como en los mencionados, sino que se encuentra en otra posición, por ejemplo, ácido crotonico y sus derivados.

Como aceleradores de la polimerización, se utilizan, por una parte, sales inorgánicas de ácidos sulfínicos. Entran en consideración todas las sales utilizables económicamente y que no dan como resultado cambios de coloración en los productos de polimerización.

En la práctica, son utilizables en primer lugar las sales alcalinas, por ejemplo, la sal sódica o potásica y las sales alcalinotérreas, por ejemplo la sal magnésica, de los ácidos benceno sulfínico o p-toluenosulfínico. También pueden ser empleadas sales de ácidos sulfínicos alifáticos, por ejemplo del ácido octilsulfínico.

Como segundos componentes en los de los nuevos aceleradores de polimerización, se utilizan hidrohalegenuros

275282



de bases orgánicas nitrogenadas. Entran en consideración los más diversos hidrohalegenuros, especialmente clorhidratos. Se han acreditado los clorhidratos de aminas aromáticas o alifáticas.

5 También pueden utilizarse los clorhidratos de aquellas aminas, cuyas sales de ácidos sulfínicos cristalizan mal.

Ambos componentes de los aceleradores de la polimerización pueden ser empleados en diversas proporciones. No obstante, en general, es conveniente utilizar el hidrohalegenuro en un pequeño exceso frente a la proporción estequiométrica.

En general, bastan los aceleradores de la polimerización a utilizar de acuerdo con la invención, para realizar la polimerización a la temperatura ambiente o a una temperatura poco más elevada, en tiempos de 4 a 20 minutos. Sin embargo, puede ser conveniente realizar la polimerización en presencia de catalizadores de polimerización que contienen oxígeno, en sí conocidos, como oxígeno, aire, peróxidos inorgánicos u orgánicos. La cantidad de peróxido que se añade preferentemente, es extraordinariamente diferente en cada caso particular y se ajusta predominantemente según la clase del hidrohalegenuro utilizado. Trabajando con clorhidratos de bases aromáticas y heterocíclicas, basta ya la más pequeña cantidad de peróxido, como, por lo demás, está contenida en la mayor parte de los polvos polímeros.

Por el contrario, utilizando hidrohalegenuros de aminas alifáticas, se recomienda en general una adición de 0,1 a 5% de peróxido.

276282



Para favorecer todavía más la polimerización, se pueden añadir otras sustancias activas a las mezclas a polimerizar, además de los aceleradores de acuerdo con la invención. Así, es conveniente añadir a las mezclas de polimerización alcoholes, no sólo monovalentes, como se describe en la patente alemana anterior 942.540, sino también alcoholes polivalentes.

Se ha acreditado, además, la adición de pequeñas cantidades de metales pesados o de sus compuestos, especialmente sales, que constituyen el objeto de la solicitud de patente española número 276.337 de la propietaria de la patente.

Pueden utilizarse los más diversos procedimientos de polimerización conocidos. El procedimiento de acuerdo con la invención se ha acreditado preferentemente en la polimerización en bloque. En muchos casos, es conveniente realizar la polimerización en presencia de partes ya polimerizadas del compuesto a polimerizar. Para ello pueden utilizarse mezclas de polímeros pulverulentos con monómeros o compuestos polimerizados en parte, líquidos o disueltos. Las mezclas de polimerización para esta forma de la invención de la polimerización, como son convenientes especialmente en el terreno de la técnica dental, consisten en dos partes que han de mantenerse separadas.

El compuesto líquido a polimerizar no contiene ningún componente de la mezcla aceleradora, o sólo el hidrohalegeno de la base orgánica nitrogenada. El polimerizado pulverulento, por el contrario, puede contener tanto las sales inorgánicas de los ácidos sulfínicos, como los hidrohalegenos de las bases orgánicas nitrogenadas.



12

Ejemplo 1

276282

Se polimerizó éster metílico del ácido metacrílico, monómero, que contenía 3% de metanol, 0,0006% de hidroqui
5 nona y 1 gamma de Cu ⁺⁺ por cm³, en presencia de su poli-
merizado en proporción de 1 cm³ de monómero a 2 gramos de
polímero, en presencia de diversas sales de ácidos sulfí-
nicos y de diversos clorhidratos de bases orgánicas nitro
10 genadas. La polimerización se realizó en parte sin adición,
y en parte con adición de 2% de peróxido de benzoilo. Los
resultados figuran en la siguiente table, en la cual se
designa con T la duración de la polimerización en minutos,
y con Max. el máximo de temperatura alcanzado en 2C.



276282

12

Sal metálica	Clorhidrato de	Con peróxido		Sin peróxido	
		T.	Max.	T.	Max.
Bencenosulfonato só- dico	Etilanilina	--	--	5,75	56,9
	Bencil-metil-amina	11,0	54,9		
p-toluenosulfonato só- dico	Anilina	--	--	6,0	49,0
	p-toluidina	5,0	47,5	4,5	52,2
	Etilanilina	4,0	58,5	4,0	57,7
	Difenilamina	--	--	4,5	49,3
	Tetrabase	--	--	7,5	41,0
	(4,4'-tetrametildiaminodifenilmetano)				
	p-aminodimetilani- lina	--	--	6,75	46,8
	m-fenilendiamina	--	--	6,75	46,2
	Monometilamina	35,0	27,1	--	--
	Monobutilamina	9,75	46,0	--	--
	Bencilamina	8,25	49,3	16,0	39,0
	Ciclohexilamina	8,75	47,5	--	--
	Dibutilamina	5,75	52,5	18,0	39,9
	Bencil-metilamina	6,5	54,0	12,5	45,9
	Trietilamina	7,75	50,6	--	--
	2-dimetilaminotia- zol	--	--	4,75	59,7
	4,5-dietilimidazol	12,0	43,2	13,0	38,4
	betaína	--	--	12,0	46,5
	Octilisotiourea	9,25	39,1	--	--
Octilsulfonato de mag- nesio	Difenilamina	--	--	6,0	45,5



Ejemplo 2 276282

Se polimerizó acetato de vinilo monómero, que contenía 3% de metanol, 2,5% de p-toluenosulfonato sódico y 2 gammas de Cu⁺⁺ por cm³, con clorhidratos de diversas bases orgánicas en pequeño exceso, y sulfonato sódico.

En lugar de acetato de vinilo es adecuado también el acrilonitrilo, ácido acrílico y ácido metacrílico. Utilizando acetato de vinilo se añadió adicionalmente, 3% de peróxido de benzoilo. La temperatura de partida para el ensayo de polimerización, ascendió, en cada caso, a 232C.

Los resultados se deducen de la siguiente tabla, en la que se indican la duración de la polimerización en minutos y el máximo de temperatura alcanzado en 2C.

Clorhidrato de	Acetato de vinilo		Acrilonitrilo		Acido acrílico		Acido metacrílico	
	Tiempo en minutos.	Temperatura	Tiempo en minutos.	Temperatura	Tiempo en minutos.	Temperatura	Tiempo en minutos.	Temperatura
1. Dibutilamina	4 1/2'	482	7'	462	2 1/4'	1512	3 1/2'	1452
2. Metilamina	24'	302	9 1/2'	592	3 1/2'	822	4'	912
3. Benzilmetilamina	3 1/2'	462	8'	592	1 1/2'	1382	3'	1042
4. 2-dimetilamino-tiazol	7'	502	10'	732	2 1/4'	1482	3 1/2'	962
5. Octilisotio-urea	15'	272	6 3/4'	322	5 1/4'	1062	6 1/2'	712
6. Betaína	23'	272	6'	282	2 3/4'	1082	5'	802

276282



La solicitud de patente española número 276.270 tiene por objeto un procedimiento para la polimerización de compuestos de vinilo en presencia de compuestos capaces de formar aminoóxido lábil, que está caracterizado porque, como
5 otros componentes catalíticamente aceleradores de la polimerización, se emplean compuestos de azufre tetravalente. Como compuestos de azufre tetravalente se señalan, entre otros, los ácidos sulfínicos que, sin embargo, presentan la desventaja de ser inestables.

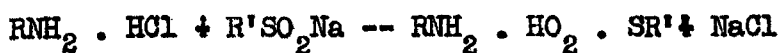
10 En la solicitud de patente española número 276.338 se señala que las sales de los ácidos sulfínicos con bases orgánicas, especialmente aminas, destacan por una alta actividad para la polimerización de compuestos orgánicos no saturados. Pero la capacidad de almacenamiento de
15 estas sales de ácidos sulfínicos deja todavía mucho que desear.

Las sales inorgánicas de los ácidos sulfínicos son completamente estables, pero, por ejemplo, en la polimerización en bloque carecen de actividad esencial sobre la
20 polimerización. El procedimiento anterior es, de acuerdo con el punto 1, un procedimiento para la preparación de productos de polimerización, especialmente piezas moldeadas, a partir de compuestos orgánicos polimerizables, el cual está caracterizado porque, como aceleradores de la
25 polimerización, se emplean sales inorgánicas de los ácidos sulfínicos, juntamente con hidrohalogenuros orgánicos, preferentemente los de bases orgánicas, especialmente clorhidratos de aminas orgánicas. En esta combinación actúan
30 como aceleradores de la polimerización las sales inorgánicas de ácidos sulfínicos, de otro modo inactivas.

278282



Trabajando según el procedimiento anterior, es decir, utilizando sulfinatos inorgánicos juntamente con hidrohalegenuros, aparece a menudo un enturbiamiento indeseable del polimerizado, el cual se puede atribuir, probablemente, al halogenuro inorgánico que se forma en una doble reacción, según la siguiente ecuación:



10 Utilizando el procedimiento anterior en la técnica dental, esto es una desventaja.

Ahora se ha encontrado que esta desventaja se puede evitar si, en el procedimiento anterior se utilizan, en lugar de los hidrohalegenuros, sales de bases orgánicas, especialmente de aminas orgánicas, con otros ácidos.

15 Para ello se pueden utilizar sales de ácidos inorgánicos, por ejemplo, de ácido sulfúrico, de ácido nítrico o de ácido fosfórico. Es ventajoso el empleo de sales de ácidos orgánicos con aminas. Es sorprendente que en muchos casos, la polimerización transcurre favorablemente utilizando sales de aquellos ácidos orgánicos con aminas, cuya acidez es inferior a la de los ácidos minerales. El empleo de sales de ácidos no saturados, por ejemplo de ácido maléico, ácido acrílico o ácido metacrílico, proporciona ventajas especiales.

20 En lugar de las sales se pueden utilizar también mezclas de las bases orgánicas y de los ácidos, que pueden también tener en exceso uno de los componentes. Según esta forma de realización de la invención, es especialmente ventajoso utilizar un exceso de ácidos orgánicos no sa

270282



turados, sobre todo cuando se trata de ácidos que toman por sí mismos parte en la reacción de polimerización, y que pueden formar parte del polimerizado. Así pues, es de una gran ventaja utilizar ácido acrílico o ácido maleico en un gran exceso frente a las bases orgánicas. Ade-
5 cuadamente, los ácidos sólo no actúan como aceleradores de la polimerización. Pero bastan pequeñas adiciones de bases orgánicas o de sus sales, para conseguir una fuerte actividad impulsora de la polimerización de todo el
10 sistema. Según esta forma de realización, es posible utilizar también halógenohidratos en cantidades mínimas, como adiciones de sales de bases orgánicas. Justamente esta forma de realización es especialmente sorprendente, debido a que en ella han demostrado ser activos ácidos que,
15 normalmente, no son capaces de precipitar ácido sulfinico de la solución acuosa de sulfinatos inorgánicos, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fórmico y ácido acético. Otra ventaja más de esta forma de realización consiste en que según ella, se pueden utilizar también sa-
20 les de una amina aromática. Las sales de aminas aromáticas proporcionan en general resultados mejores que las sales de aminas alifáticas, pero la presencia de aminas aromáticas en cualquier forma, también en forma combinada, encierra el peligro de una cierta inestabilidad, que se
25 exterioriza por una coloración de los productos de polimerización. Debido a que empleando un gran exceso de ácido orgánico se pueden utilizar cantidades extraordinariamente pequeñas de aminas aromáticas o de sus sales (0,05 a 0,1%), no es preciso tomar en consideración la inestabi-
30 lidad de estos compuestos.

278282



Este procedimiento de la invención es utilizable para la polimerización de los más diversos compuestos, los cuales, por ejemplo, han sido mencionados en la primera parte de estas memorias. Así pues, se pueden utilizar como aceleradores de la polimerización, igual que en el procedimiento anterior las más diversas sales incolores, especialmente sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos sulfinicos aromáticos, cíclicos y alifáticos. Al mismo tiempo, además de las sales de bases orgánicas con otros ácidos que los hidrácidos, típicas de la invención, o estos ácidos mismos, pueden utilizarse los más diversos materiales de adición, que han sido mencionados en el procedimiento anterior, a saber, catalizadores de polimerización que contienen oxígeno, alcoholes, pequeñas cantidades de metales pesados o sus compuestos. En tanto se añadan peróxidos, lo cual según las circunstancias puede ser ventajoso o carecer de actividad especial, es posible el empleo de los más diversos tipos. En relación con la capacidad de almacenamiento, se ha acreditado especialmente, junto al sulfinato inorgánico, el peróxido de p, p'-diclorobencilo.

Según este modo de trabajo de acuerdo con la invención, no aparece turbidez ni coloración en los polimerizados. Ya a la temperatura ambiente se obtienen rápidamente productos claros y transparentes. El procedimiento suministra polimerizados que, incluso en capas finas, endurecen con extraordinaria rapidez, mostrándose, por ello, extraordinariamente adecuados para muchas finalidades, especialmente para la técnica dental.

Utilizando esta forma de realización de la invención



278232

en la técnica dental según el procedimiento preferido, con mezclas de polimerización que consisten, por una parte, en un componente líquido y, por otra parte, en un componente pulverulento, es posible, y favorable en lo que se refiere a la capacidad de almacenamiento, añadir al líquido la sal de base orgánica y/o el ácido, mientras se añaden las sales inorgánicas del ácido sulfínico al polimerizado. Si se trabaja, en vez de con sales de bases orgánicas con ácidos, con mezclas de estas bases con ácidos, es posible incorporar al polimerizado uno de ambos componentes, y el otro a la parte componente a polimerizar.

Ejemplo 3

La parte de éster metílico del ácido metacrílico monómero, que contiene un 1% de maleinato de dimetil-p-toluidina, 2% de metanol y 4 gammas de Cu^{++} por cada ml, se agita a la temperatura ambiente con, aproximadamente, 1,7 partes de éster metílico del ácido metacrílico polímero, que contiene 1,6% de p-toluolsulfonato sódico y 0,4% de peróxido de benzoilo. La parte principal de la muestra se vierte en un recipiente de metal de aproximadamente 17 mm de diámetro y 4 mm de altura y se observa el curso de la temperatura en un termómetro. Al cabo de, aproximadamente, 6 a $6\frac{1}{2}$ minutos, se alcanza un máximo de temperatura de alrededor de 55°. El resto de la mezcla se vierte inmediatamente después de la agitación, en un molde especial, para que forme una capa de aproximadamente 0,6 mm de espesor, y se comprueba la dureza de las hojuelas así obtenidas.

273282



Ya al cabo de 12 minutos se alcanza una dureza que es suficientemente grande para hacer posible la elaboración mecánica por taladrado, esmerilado, etc. Al cabo de un día la dureza se eleva todavía al triple aproximadamente.

5 Una probeta preparada de acuerdo con el ejemplo, se irradió con una lámpara de cuarzo de 835 watios, a una distancia de 25 mm., durante 2 horas. Con ello no apareció ninguna coloración amarilla, incluso después de ebullición, en agua, durante 3 horas.

10 De la siguiente table se infieren los resultados correspondientes con la misma mezcla, pero eligiendo otras sales de bases orgánicas.

278282



Sal	Polimerización			
	Con	adición de peróxido		Sin
	Tiempo de poli- meriza- ción en minutos	Máximo de tem- peratu- ra, °C	Tiempo de poli- meriza- ción en minutos	Máximo de tem- peratu- ra, °C
Sulfato de anilina	10,0	30,5	10,0	40,0
Sulfato de metilanilina.	9,0	43,6	11,0	41,5
Sulfato de dimetanilina.	11,0	41,5	- -	- -
Sulfato de metil-fenil-etanolami- na	- -	- -	19,0	36,4
Sulfato de bencilamina	17,0	38,8	30,0	blando
Sulfato de dibutilamina.	10,5	57,5	- -	- -
Nitrato de anilina	13,5	34,2	11,0	32,8
Nitrato de metilanilina.	7,0	52,2	6,5	52,8
Nitrato de bencilamina	25,0	31,5	28,0	blando
p-toluenosulfonato de anilina. . .	14,0	31,8	10,0	39,8
p-toluenosulfonato de dimetil-p- toluidina	8,0	50,8	6,5	56,5
p-toluenosulfonato de bencilami- na	30,0	29,0	- -	- -
Fosfato de anilina	50,0	blando	13,0	46,5
Oxalato de anilina	- -	- -	16,0	34,6
Tricloroacetato de anilina	16,0	40,5	30,0	38,4
Tricloroacetato de dimetanilini- na	9,5	57,2	11,0	46,4
Tricloroacetato de dimetil-p-to- luidina.	7,0	59,8	9,0	54,4
Tricloroacetato de metil-fenil- -etanolamina	- -	- -	20,0	41,8
Maleinato de anilina	15,0	37,0	30,0	blando
Maleinato de metilanilina.	11,5	35,5	11,0	55,0
Maleinato de etilanilina	7,0	56,8	8,5	52,5

275282



Sal	Polimerización			
		Con adición de peróxido	Sin adición de peróxido	
	Tiempo de poli- meriza- ción en minutos	Máximo de tem- peratu- ra, 20	Tiempo de poli- meriza- ción en minutos	Máximo de tem- peratu- ra, 20
Maleinato de dimetilanilina. . .	9,0	50,0	9,5	45,5
Maleinato de dimetil-p-toluidina	6,75	58,0	8,0	53,2
Maleinato de 4,4'-tetrametil-dia- minodifenilmetano.	- -	- -	9,0	42,6
Maleinato de metil-fenil-etanola- mina	12,0	47,2	12,0	55,5

Ejemplo 4

Se polimerizó 1 parte de éster metílico del ácido me-
tacrílico monómero, que contenía la cantidad indicada en la
5 tabla de un ácido o de una sal, 2% de metanol y 8 gammas de
Cu⁺⁺ por cada ml, con aproximadamente 1,7 partes de éster
metílico del ácido metacrílico polímero que contenía 1,6%
de p-toluolsulfonato sódico y 0,4% de peróxido de benzoilo.
Los resultados se deducen de la siguiente tabla.



275282

Acido	Sales o componente bá sico	Tiempo de polimeri- zación en minutos	Máximo de tem- peratu- ra, 20
10% de ácido acrílico	0,1% de dimetil-p-tolui- dina	7,0	55,5
aproximadamente 2% de ácido maleico	0,1% de dimetil-p-tolui- dina	10,0	43,0
aproximadamente 2% de ácido fórmico	0,1% de dimetil-p-tolui- dina	8,5	50,4
aproximadamente 2% de ácido acético glacial	0,1% de dimetil-p-tolui- dina	13,0	50,5
Nada de ácido	0,1% de dimetil-p-tolui- dina	21,0	43,5
Nada	0,1% de trietilamina.HCl	Nada	Endureci- miento
10% de ácido acrílico	Sin sal	Nada	Endureci- miento
10% de ácido acrílico	0,1% de trietilamina.HCl	6,5	50,2
aproximadamente 2% de ácido maleico	0,1% de trietilamina.HCl	5,75	57,7
aproximadamente 2% de ácido p-toluenosulfó- nico	0,1% de trietilamina.HCl	16,0	33,8
aproximadamente 2% de ácido tricloroacético	0,1% de trietilamina.HCl	16,0	45,0

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no es-
tablecida, practicada ni divulgada en España, que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
troducción, por DIEZ años, son los siguientes:



273282

19. - Procedimiento para la preparación de productos de polimerización, especialmente piezas moldeadas, a partir de compuestos orgánicos polimerizables, como compuestos con un grupo metileno terminal unido por un doble enlace, caracterizado porque, como aceleradores de la polimerización, se utilizan sales inorgánicas de ácidos sulfónicos, juntamente con hidrohalegenuros, como clorhidratos de bases orgánicas nitrogenadas.

20. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se polimerizan compuestos del ácido acrílico y sus productos de sustitución, como éster del ácido acrílico o éster del ácido metacrílico.

32. - Procedimiento según los puntos 1 y 2, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de catalizadores de polimerización oxigenados conocidos, como oxígeno, aire, percompuestos inorgánicos u orgánicos.

42. - Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque para aumentar la velocidad de polimerización se añaden alcoholes.

52. - Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque para aumentar más la velocidad de polimerización se añaden metales pesados o sus compuestos, especialmente sales.

62. - Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de partes ya polimerizadas del compuesto a polimerizar.

72. - Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado porque se realiza con mezclas de polimerización, que consisten, por una parte, en el compuesto monómero líquido o en parte polimerizado que contiene, eventualmente, los



halogenuros de bases orgánicas nitrogenadas ²⁷⁸²⁸² por otra parte, en el polimerizado pulverulento del compuesto a polimerizar, al cual se añaden las sales inorgánicas de los ácidos sulfínicos y eventualmente los halogenuros de las bases orgánicas nitrogenadas.

82. - Procedimiento para la preparación de productos de polimerización, especialmente piezas moldeadas, a partir de compuestos orgánicos polimerizables, utilizando sales inorgánicas de ácidos sulfínicos, juntamente con hidrohale-
10 genuros, especialmente hidrohalegenuros de aminas orgánicas de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque, en lugar de los hidrohalegenuros, se utilizan sales de aminas con otros ácidos orgánicos o inorgánicos, preferentemente no saturados.

92. - Procedimiento según el punto 8, caracterizado porque, en lugar de las sales, se utilizan mezclas de las bases orgánicas y de los ácidos, las cuales pueden también tener uno de los componentes en exceso.

102. - Procedimiento según el punto 9, caracterizado porque se utilizan bases orgánicas o sus sales, con un gran exceso de ácidos orgánicos, especialmente no saturados.

112. - Procedimiento según el punto 10, caracterizado porque utilizando un gran exceso de ácido orgánico, se emplean pequeñas cantidades de hidrohalegenuros de bases
25 orgánicas.

122. - Procedimiento para la preparación de productos de polimerización.

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

276282 125



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

Madrid,

12 JUN 1962

E.A.

Alberto de Elzabari
Por Poder