



PATENTE DE INVENCION

Le. A.89

251229

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos reticulados de alta molecularidad".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad alemana, domiciliada en LEVERKUSEN-BAYERWERK, ALEMANIA.

=====

Como es sabido de los ácidos dicarbónicos y de los glicoles se obtienen, por condensación, poliésteres lineales cuyo peso molecular, por lo general, no sobrepasa los 5000. Estos poliésteres representan, ó bien productos de bajo punto de fusión, en forma de cera, o bien, de alta viscosidad que, como tales, no se pueden emplear para la fabricación de materiales sintéticos. En casos excepcionales, como por ejemplo en el poliéster etilenoglicólico del ácido sebacínico, se pueden obtener, empleando métodos de condensación especiales, unos productos de alta molecularidad que se pueden hilar y dan hilos de suficiente resis-

5

10



tencia. Por otra parte, estos productos se caracterizan por un punto de fusión bajo, que, por regla general, se encuentra por debajo de los 100°, con lo que se limita fuertemente su aplicación práctica. Se han realizado muchos ensayos para transformar tales productos en poliésteres de alta molecularidad con objeto de hacerlos adecuados para todas aquellas finalidades en las que normalmente entran en consideración los productos de policondensación lineales. Por lo que se sabe, los primeros resultados prometedores en esta dirección se lograron reaccionando poliésteres de la clase arriba mencionada con diisocianatos. Sobre este particular se hace referencia a la patente francesa 869 243, según la cual se obtienen productos termoplásticos de alta molecularidad reaccionando los diisocianatos y poliésteres en cantidades equivalentes. Aquí la reacción toma el siguiente curso: los grupos hidroxílicos o carboxílicos del poliéster reaccionan con los grupos del diisocianato formando grupos de uretano- o carbón-amida, liberándose, en este último caso, el ácido carbónico.

De acuerdo con una proposición del inventor se emplearon los diisocianatos en una cantidad mayor a la que se calcula para los grupos finales del poliéster. De esta manera se formaron productos de alta molecularidad que, además de valiosas otras cualidades, muestran propiedades que son características para los productos en forma de caucho. Para este procedimiento se pueden emplear distintos diisocianatos alifáticos y aromáticos. Como diisocianatos alifáticos sean mencionados el diisocianato tetrametilénico, el diisocianato pentametilénico,

251229



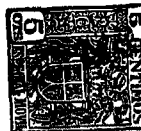
el diisocianato hexametilénico, el diisocianato tiopropi-
lénico. En la serie aromática sean mencionados los diiso-
cianatos de la serie benzólica tales como el diisocianato
fenilénico, diisocianato clorofenilénico, el diisocianato
5 toluilénico y el diisocianato naftilénico. Se ha de men-
cionar, sin embargo, que estas propiedades características
para el caucho solo están presentes en el estado ya conden-
sado y no en las etapas intermedias de la condensación.
Más bien representan estos productos de condensación una
10 nueva clase de altos polímeros sintéticos y termoplásticos.
Una de las diferencias básicas entre el caucho natural y
los materiales en forma de caucho sintéticos, por una par-
te, y los poliésteres modificados con diisocianato, por
otra parte, consiste en el hecho de que en el último de
15 los casos se parte de productos viscosos o fácilmente fu-
sibles, donde la condensación recorre todas las etapas
intermedias desde el estado viscoso hasta el estado en
forma de caucho, mientras que el caucho y las materias en
forma de caucho en estado sin vulcanizar, además de algu-
20 nas propiedades termoplásticas, muestran también propieda-
des elásticas. De ello se desprende que al emplearse po-
liésteres de diisocianato, además del procedimiento usual
para el caucho, también son posibles otros procedimientos
de trabajo, tal como por ejemplo la colada de la masa
25 de reacción en moldes. En la proposición mencionada se
indicaron como diisocianatos, entre otros, también aque-
llos con núcleos aromáticos condensados, tal como por
ejemplo el diisocianato 1,5 - naftilénico, que demostró
ser especialmente adecuado. Ya se ha señalado que la re-
30 ticulación, que es decisiva para las propiedades en for-

251229



ma de caucho, se deriva de una serie de reacciones complicadas que probablemente transcurren de la siguiente manera:

5 La influencia de un exceso de diisocianato por encima de la cantidad equivalente calculada para los grupos finales poliéstericos, tiene como consecuencia una prolongación de la cadena; las unidades formadas de esta manera poseen grupos finales de isocianato. Estos grupos finales de isocianato reaccionan con agua
10 con lo que se logra otra unión ulterior de dos grupos de isocianato por cadena de úrea. De esta manera se obtiene un producto de alta molecularidad. En los compuestos de úrea pueden reaccionar los grupos NH con ulteriores grupos de isocianatos, lo que implica la formación de uniones transversales. Debido a ello, el material pasa a un estado en el que es muy parecido al del caucho natural o sintético en estado vulcanizado. Solamente se necesita para esta reacción una pequeña
15 cantidad de agua de unos 0,2 %. El agua se puede introducir, o bien por goteo, o bien soplarlo en forma de vapor de agua sobre la superficie de la mezcla o finalmente también, adicionando a la mezcla una sal que contenga agua de cristal. Los productos de condensación que se forman de esta manera muestran propiedades extraordinariamente buenas, mencionándose especialmente
20 la buena estructura, solidez al envejecimiento, reducida pérdida al frote y consistencia a los disolventes. Estas indicaciones se han publicado en el BIOS Final Report nº 1166, "Synthetic Rubber", Interrogation of
25 Dr. Bayer and Dr. Roelig of I.G. Farbenindustrie A.G.,
30



25 1 229

Leverkusen, en fecha 1 y 2 de Agosto de 1946. El procedimiento que conduce a los productos descritos, que se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas, tiene ciertas desventajas. La principal desventaja consiste en que se emplea agua como agente de vulcanización. Durante la reacción de los diisocianatos con agua bajo formación de úre se disocia dióxido carbónico con lo que se forman burbujas de gas en la mezcla. La formación de burbujas, sin embargo, no se puede evitar en todos aquellos casos en los cuales no se pueda emplear ninguna presión y en los cuales no pueda escapar el dióxido de carbono. Esto sucede por ejemplo, en el proceso de colada mencionado más arriba. Esta desventaja pesa mucho más ya que con el proceso de colada, en comparación con los métodos usuales de la elaboración del caucho, va unido un considerable ahorro en tiempo y gastos.

El objeto de la presente invención es un procedimiento que se basa en un poliéster diisocianáticamente modificado que, sin las desventajas arriba descritas, se puede elaborar en forma satisfactoria según todos los métodos que están adaptados a las etapas intermedias de la condensación, presentes en cada caso, incluyendo el proceso de colada. Más detalles se desprenden de la siguiente descripción y de las reivindicaciones.

La presente invención se compone principalmente en el empleo de glicoles como agentes de vulcanización para poliésteres diisocianáticamente modificados. El efecto de vulcanización que se logra por los glicoles sucede probablemente debido al hecho de que una parte de los grupos de isocianato se ligan entre sí de la siguiente

251229



manera:

- poliéster. NCO+HO.R.OH+NCO.poliéster-

- poliéster. NH-COO-R-OOC-NH.poliéster-

(R = Ciclo-,alquileneno-ó arileno)

5 Aquí reacciona probablemente la parte restante de los grupos finales de isocianato con los grupos NH, ligando entre sí las cadenas, con lo que se produce la reticulación. Séase señalado, que el curso de la reacción hasta ahora no está totalmente aclarado, ya que por lo

10 general el hidrógeno de los grupos uretánicos no reacciona con los isocianatos, por lo menos no bajo las condiciones aquí empleadas, y como el poliéster diisocianáticamente modificado asimismo contiene grupos uretánicos, sin mostrar ninguna tendencia hacia la reticu-

15 lación. En cualquier caso, con el empleo de glicoles se ha encontrado un procedimiento de vulcanización que transcurre sin la desventaja de la formación de burbujas, de manera, que debido a la presente invención se pueden elaborar, moldear y reticular poliésteres diisocianáticamente modificados según cualquier

20 procedimiento adaptado al estado de la condensación de cada caso, Además, el nuevo procedimiento es superior al procedimiento con agua conocido, ya que una modificación de los productos reticulados resulta posible dentro de un margen muy amplio mediante la selección adecuada de glicoles. En primer lugar se influencia de esta manera el grado de dureza de los productos. Más detalles sobre este particular se desprenden de la ulterior descripción y de los ejemplos.

30

Los poliésteres lineales, que se emplean

251229



preferentemente como materiales iniciales para la presente invención, se obtienen convenientemente de productos alifáticos esencialmente saturados. Como ácidos sean aquí mencionados: el ácido malónico, ácido succínico, 5 ácido adipínico, ácido metiloadipínico, ácido melefínico, ácido carbónico, ácido dihidromucónico, ácido tiodipropiónico, ácido dietiloésterdicarbónico, ácido sebacínico, ácido de corcho y ácido dicarbónico más elevado. Como glicoles sean mencionados: glicol etilénico, glicol 1,2-10 propilénico, glicol 1,3-propilénico, glicol 1,3-butilénico, glicol 1,4-butilénico, 1,6-hexandiol, metilohexandiol-1,6; 1,4-butindiol, glicol dietilénico, tiodiglicol, glicol 1,2'-dimetilo- 1,3-propilénico. Los ácidos oxicarbonónicos se pueden emplear asimismo para la obtención 15 de poliésteres siempre que, sin embargo, la tendencia hacia la policondensación sea mayor que a la de la formación de anillo y que existan cantidades de glicol suficientes para garantizar la formación de grupos finales hidroxílicos. Además, se pueden emplear mezclas 20 de distintos ácidos y glicoles, con lo que se obtienen poliésteres mixtos. En lugar de los ácidos y glicoles se pueden emplear igualmente, en pequeñas cantidades, otros participantes en la reacción bifuncionales. Como ejemplo sean mencionados los compuestos que contienen 25 núcleos aromáticos, tales como el ácido ftálico, o el ácido tereftálico, diaminas aromáticas o alifáticas, tales como, por ejemplo, diaminas fenilénicas, diaminas naftilénicas, piperacina, diamina etilénica, así como también alcoholes amínicos, tal como, por ejemplo propanol amínico o anilina oxietílica. La policondesación 30

251229



de los agentes de reacción se efectúa calentando a 100 hasta 250°. Empleando un pequeño exceso de glicol y calentando durante suficiente tiempo se cuida de que el poliéster prácticamente no contenga ningún índice ácido. La cifra OH deberá encontrarse, a ser posible, entre 20 y 80, lo mejor entre 40 y 60. Esto corresponde a un porcentaje de 0,6 hasta 2,4, lo mejor 1,2 hasta 1,8%. Antes de que se realice la reacción con los diisocianatos se deberán liberar los poliésteres obtenidos de esta manera, bajo circunstancias, de la humedad adherente. Esto se realiza calentando en vacío a 100 hasta 150° o introduciendo gases inertes a la misma temperatura. Entre los ácidos se dá preferencia al ácido adipínico y entre los glicoles al glicol etilénico y al glicol 1,2-propilénico.

Durante la reacción de los poliésteres en productos isocianáticamente modificados se ha de prestar atención a que los diisocianatos se empleen en exceso con relación a los grupos OH. El exceso se encontrará a ser posible en la zona entre 20 hasta 250%, preferentemente entre 50 hasta 100 % sobre la cantidad que es necesaria para la reacción con los grupos OH. Debido a la reacción que se presenta en esta etapa, se transforman los grupos finales OH de los poliésteres en grupos finales NCO. Según el exceso de los diisocianatos se pueden además ligar entre sí varias unidades de poliéster. Con un pequeño exceso se pueden ligar hasta tres unidades, mientras que con un exceso mayor, bajo circunstancias, no se logra ninguna prolongación de cadena.



En caso de que el exceso en diisocianatos sea mayor al 100 %, quedarán parcialmente hasta diisocianatos libres en la mezcla. Se prefieren diisocianatos aromáticos y, entre éstos, aquellos de la serie policíclica ya que éstos muestran una determinada voluminosidad y posiblemente ejerzan el efecto de un distanciador entre las cadenas lineales. En primer lugar sea mencionado aquí el diisocianato 1,5-naftilénico. Además se pueden, sin embargo, emplear también los demás diisocianatos naftilénicos, asimismo los diisocianatos de la serie difenilica, por ejemplo 3,3'-diclorodifenilo- 4,4'-diisocianato y los diisocianatos de las series pirénica, fluorénica y crisénica. La reacción del poliéster con el diisocianato se efectúa, bajo exclusión de humedad, a temperaturas de 80 hasta 150°. Simultáneamente con el desarrollo de calor se presenta un ligero aumento de la viscosidad. Los productos intermedios, obtenidos de esta manera, se pueden almacenar durante largo tiempo sin que varíen. Con respecto a la fuerte capacidad de reacción de los grupos finales NCO se recomienda, sin embargo, proceder sin retraso con la ulterior elaboración.

En la siguiente etapa se somete el poliéster isocianáticamente modificado, así obtenido, a la reacción con un glicol. Preferentemente se trabaja en una proporción cuantitativa, de manera que el exceso en grupos NCO no desaparezca totalmente, los glicoles se emplean por lo tanto en una proporción algo inferior a la estequiométrica. En esta etapa se pueden emplear los mismos glicoles como para la obtención del poliéster. Sea sin embargo señalado, que en este caso, con

251229



glicol etilénico se obtienen productos menos valiosos que comparado con su homólogo más elevado, por ejemplo el 1,4-butandiol o los correspondientes derivados insaturados, por ejemplo butendiol o butindiol. Como especialmente adecuado demuestran ser también los glicoles cíclicos, por ejemplo quinita o hexahidropirocatequina. Como ulteriores glicoles sean mencionados: monoclorohidrina, éster-glicerina-monoalquílico o-arílico, glicoles xililénicos o el producto de adosamiento de Diels-Alder de butendiol a antraceno. Se ha demostrado, que con glicoles alifáticos se obtienen productos más blandos, mientras que el empleo de glicoles (hidro)aromáticos dan un material más duro. La reactividad de los glicoles es bastante distinta.

Una característica esencial de la presente invención es que la capacidad de reacción de los diisocianatos, con respecto a los poliésteres así como con respecto a los glicoles, que se emplean en la última etapa, se puede influenciar mediante distintas operaciones, con lo cual se pueden adaptar la velocidad de reacción al procedimiento de elaboración deseado. A continuación se describen tres métodos para la aceleración o retraso de la velocidad de reacción:

a) un retraso digno de mención de la reactividad del grupo isocianático se puede lograr agregándole al poliéster, antes de la reacción con los diisocianatos, sustancias ácidas en pequeñas cantidades. En primer lugar sea mencionado aquí el clorohidrógeno que se puede alimentar bien en estado gaseoso o en forma de ácido clorhídrico. Un efecto similar posee el dióxido sulfúrico y el ácido bórico, así como los ácidos orgánicos que en caso dado

251229

- 11 -



existirán en el poliéster desde su obtención o que se pueden agregar posteriormente. También han demostrado ser utilizables aquellos productos que, por calentamiento, se descompongan en compuestos de reacción ácida, como, por ejemplo, butadiensulfón, que se descompone en butadieno y dióxido sulfúrico. Además, se logra un efecto retardador mediante materias de relleno que posean un carácter ácido, por ejemplo, carbón A que se ha obtenido bajo condiciones de reacción ácida.

b) Un aceleramiento considerable de la reacción se logra mediante la adición de bases orgánicas terciarias después o simultáneamente con la mezcla de glicoles. Ya es conocido el efecto acelerador de la piridina sobre la reacción de los diisocianatos. Se ha descubierto que se logra una mayor aceleración mediante el empleo de catalizadores básicos más fuertes, por ejemplo, anilina hexahidrodimetílica, piperidina metílica, piperacina dimetílica, amina tribencílica, éter tetrametilodiaminodipropílico. Estos catalizadores se emplean convenientemente en cantidades de 0,5 hasta 0,001 % referidos al peso del poliéster empleado. Efectos similares se logran si se emplean poliésteres que contengan grupos de reacción básicos en unión química.

c) Se ha descubierto que los poliésteres fabricados técnicamente, con respecto a su reactividad, con relación a los diisocianatos, muy a menudo varían ampliamente. Este fenómeno es posible debido a ligeras impurificaciones. Se obtienen, sin embargo, ésteres



1954

5 de igual reactividad lavándolos con agua o con un disolvente orgánico no miscible, por ejemplo bencina o soplando durante un largo periodo de tiempo, a una temperatura más elevada, un gas inerte a través de la fusión.

10 En algunos casos, especialmente durante la colada, muy a menudo se desea combinar estas medidas distintas que influyen sobre la velocidad de reacción, por ejemplo, en forma tal, que primeramente se retrasa la reacción del poliéster con el diisocianato mediante la adición de pequeñas cantidades de sustancias de reacción ácida, de manera que con ello se logra una fusión estable y más adelante se vuelve a acelerar de nuevo la reacción mediante la adición de catalizadores básicos. De esta manera se puede adaptar bien la velocidad de reacción a los distintos procedimientos de elaboración.

15 Los reblandecedores, tintes y materias de relleno se pueden adicionar sin dificultad durante cualquier etapa de la elaboración. Como reblandecedores son adecuados, por ejemplo, el éster del ácido ftálico y las amidas sulfónicas orgánicas. Especialmente favorables son los reblandecedores que contienen azufre, tal como por ejemplo el éster butílico del ácido metileno-bis-tioglicólico. Como en el caucho natural una parte de las materias de relleno ejercen una mejora en las propiedades mecánicas de los nuevos productos elásticos como caucho. Esto es el caso en dióxido de titanio, dióxido de silicio, bentonita, silicato cálcico y especialmente en hollín

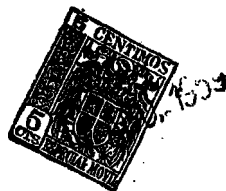
20

25

30

251229

- 13 -



que, en una cantidad de 5 hasta 15 por cientos en peso, mejoran considerablemente la estructura del material. Estas materias de relleno se introducen y elaboran bien en el poliéster o bien en los productos diisocianáticamente modificados. Durante la elaboración según el procedimiento de prensado se puede efectuar la adición también sobre el cilindro.

A continuación se describen varios métodos de elaboración característicos para los nuevos materiales sintéticos:

A. Prensado

El poliéster isocianáticamente modificado se reacciona a una temperatura de 100 hasta 150° con el glicol deseado. La condensación se efectúa trabajando fuertemente hasta que la masa, que cada vez se hace más viscosa, finalmente se haya transformado en un material grumoso o nervado. Para este procedimiento se emplean convenientemente dispositivos amasadores mecánicos de Werner & Pfleiderer o Bambury. El material grumoso se puede estirar, sin dificultad alguna, en el cilindro hasta formar una piel que después, a una temperatura entre 120 y 170°, se puede prensar a placas o cuerpos moldeados de cualquier clase.

B. Colada

El poliéster isocianáticamente modificado calentado reacciona con la cantidad calculada de glicol necesario para el alargamiento y reticulación. La mezcla se agita brevemente y a fondo



y en estado caliente, aún antes de la condensación, se cuela en los moldes. El mezclado se efectúa preferentemente en sinfines mezcladores. Para retirar sin dificultad alguna el objeto moldeado

5 del molde se cubre éste con una capa protectora. Una capa de esta índole puede estar compuesta, por ejemplo, de materiales en forma de cera o también de resinas silicónicas o películas inertes solubles en agua, tal como por ejemplo, derivados celulósicos

10 solubles en agua. La mezcla de reacción se deja en el molde hasta que haya solidificado. Los moldes se calientan para ello convenientemente a temperaturas de 60 hasta 150°. Las piezas moldeadas así

15 obtenidas se pueden, mediante repetido calentamiento ulterior libre, mejorar en sus cualidades mecánicas. Un procedimiento de colada especial está formado por la colada centrífuga en la cual el producto de condensación aún líquido se vierte en moldes

20 rotatorios en los cuales queda, bajo movimiento rotante continuo, hasta su solidificación. De esta manera se pueden fabricar cubiertas de bicicleta en estructura plana y también en forma bombeada con y sin suplementos de textiles o tejidos metálicos. El

25 proceso de colada se puede efectuar también bajo cifras de revoluciones que se encuentran por debajo de las velocidades usuales para las centrífugas, por ejemplo $n = 200$.

Para la estructura con textiles se revisten

30 insertos de tejidos tensados alrededor de un núcleo o en la estructura plana en la superficie de rodadu-

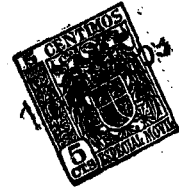
251229



ra colada. De esta manera se pueden obtener cubiertas de bicicleta en una forma totalmente nueva. Debido a las propiedades mecánicas del producto se pueden hasta fabricar cubiertas de bicicleta sin tejido. Las cubiertas fabricadas de esta manera se caracterizan por su resistencia a la rodadura muy reducida. Además es posible revestir o rodear textiles o tejidos de metal con el nuevo producto de condensación líquido. Este procedimiento abre posibilidades totalmente nuevas para la fabricación de materiales elásticos. En muchos casos ha demostrado ser conveniente combinar el proceso de colada y de prensado, por ejemplo, colándose piezas en bruto y, antes de que haya terminado la reacción; prénsándolos a su forma definitiva. Con este procedimiento naturalmente también es posible fabricar formas de pared muy delgadas, como por ejemplo folios, sobre una base adecuada. En este caso puede ser ventajoso diluir la mezcla de colada mediante la adición de disolventes inertes, tales como clorohidrocarburos, ésteres o hidrocarburos aromáticos. Al calentar los folios se vuelve a ceder de nuevo el disolvente. De tales soluciones se pueden fabricar también artículos de inmersión.

25 C. Inyectado y calandreado

Para esta forma de elaboración es necesario llevar la condensación del poliéster isocianáticamente modificado con el glicol escogido hasta una etapa intermedia, que se encuentra entre la que se utiliza por una parte para la colada y por otra



parte para el prensado. Este estado se logra mediante una combinación de las siguientes etapas:

5 A la mezcla se le agrega como agente repelente del cilindro varios porcentajes de parafina dura o derivados del ácido graso. En esta condensación la temperatura se mantiene más baja que para la fabricación de masas a prensar. Una adición de materias de relleno, como por ejemplo ho-
10 llín, dióxido titánico o cal de sílice mejora la elaboración del material. Manteniéndose estas condiciones se obtiene un material plástico que, preferentemente a temperaturas entre 40 y 100°, se puede elaborar en las máquinas de inyección normales a hilos, cintas o tubos. Según este procedimien-
15 to se pueden fabricar también folios en las calandras. Para terminar la reacción se calientan ulteriormente estos materiales moldeados como de costumbre; preferentemente se realiza esto después de un breve tiempo de almacenamiento. Como propieda-
20 des especialmente valiosas de los folios y tubos obtenidos de esta forma sean señaladas su excelente estructura e impermeabilidad al gas.

D. Regeneración

25 Los materiales o residuos obtenidos según los procedimientos A hasta C se pueden regenerar en forma sencilla. El material viejo se puede estirar en un cilindro, sin dificultades, a una nueva piel. La formación de la piel y especialmente la ulterior elaboración se facilita si se agregan reblandecedores o piliésteres sin modificar o
30

251229

- 17 -



también poliésteres isocianáticamente modificados. De esta manera se pueden obtener artículos prensados que muestran aún aproximadamente del 70 al 80 % de las propiedades mecánicas del material original.

5

Otro método de regeneración consiste en que los residuos molidos se calientan con vapor caliente y el plástico formado se mezcla con material recién condensado o con una parte determinada de diisocianato y el producto así obtenido se prensa en caliente. Los materiales preparados de esta manera se pueden elaborar bien y alcanzan casi la calidad de un preparado recién condensado.

10

EJEMPLO 1.

15

1000 partes en peso de poliéster del ácido glicoladipínico con la cifra OH 50 (= 1,5 % OH) se deshidratan en una caldera provista de agitadores a una temperatura de 130° y 12 mm de presión. El éster está libre de agua tan pronto como haya terminado cualquier formación de burbujas. Agitando se agregan ahora, a 130°, 160 partes en peso de diisocianato 1,5 - naftilénico y se observa una subida de la temperatura a 142°. Tan pronto como baje la temperatura se introducen y agitan 25 partes en peso de quinina finamente pulverizada. Después de pocos minutos se presenta un aumento de la viscosidad de la fusión de manera que 20 minutos más tarde el agitador se para porque el material mientras tanto se ha transformado en una masa grumosa. El producto de condensación se puede es-

20

25

30

251229

- 18 -



tirar a pieles en el cilindro y a 150° dá los siguientes valores. La duración del prensado es de 20 minutos:

	Resistencia	384 kg/ cm ²
5	dilatación	600 %
	dilatación permanente	3 %
	estructura	175 kg/ cm ²
	carga	60
	dureza	67
10	elasticidad	59

Si al éster se le agregan 300 partes en peso de hollín, entonces, manteniéndose las demás condiciones de reacción, se obtienen productos que muestran los siguientes valores:

15	Resistencia	321 kg/ cm ²
	dilatación	478 %
	dilatación permanente	12 %
	estructura	240 kg/ cm ²
	carga	109
20	dureza	80
	elasticidad	52

De esta manera se pueden obtener placas de un espesor desde 0,5 hasta varios centímetros así como diferentes artículos prensados, tales como por ejemplo, tacones, suelas de zapatos, cintas, topes de goma para autos, sandalias, cierres para botellas, pelotas, tales como pelotas de golf y de hockey, bandajes, empuñaduras para bicicletas, reposapiés, etcétera. En lugar del diisocianato 1,5-naftilénico se pueden emplear también los diisocia-

251229

- 19 -



atos 1,4- o 2,4- naftilénico y isoméricos.

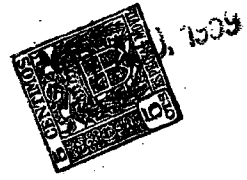
EJEMPLO 2.

En un amasador de dos litros, calentado a 120°. se introducen 1000 partes en peso de éster del ácido glicoladipínico que, en vacío, se había calentado a 130°, y 160 partes en peso de diisocianato 1,5- naftilénico. Después de aproximadamente 10 a 15 minutos se agregan 22 partes en peso de glicol tiodietilénico. Mientras que antes de la adición del glicol tiodietilénico la viscosidad casi no se había variado, se presenta ahora, después de breve tiempo, un fuerte aumento y unos 20 a 30 minutos más tarde se forma un material grueso que se suelta de las palas del amasador y se puede estirar a una piel. El prensado se efectúa a 150°. El material obtenido posee los siguientes valores:

Resistencia	239,7 kg/ cm ²
dilatación	545 %
dilatación permanente	3 %
estructura	125 kg/ cm ²
carga	34
dureza	62
elasticidad	69

Al emplearse 20 partes en peso de 1,4-butindiol (OH.CH₂. C = -C. CH₂OH) se obtienen manteniéndose las demás proporciones cuantitativas y condiciones de reacción, los siguientes valores:

Resistencia	320 kg/ cm ²
dilatación	640 %



	dilatación permanente	6 %
	estructura	158 kg/ cm ²
	carga	35
	dureza	60
5	elasticidad	70

El material es adecuado para la fabricación de cintas transportadoras.

EJEMPLO 3.

10 1000 partes en peso de poliéster del ácido propilenoglicol-1,2- adipínico se deshidrata a 130° y 12 mm de presión y se reacciona con 160 partes en peso de diisocianato naftilénico. Después de rebajarse la reacción se agregan a 130 hasta 135° 30 partes en peso de glicol trietilénico. El aumento de la viscosidad es algo más lento que al emplearse quinita. El material blando, obtenido después del laminado y prensado, dá los siguientes valores:

	Resistencia	158 kg/ cm ²
20	dilatación	925 %
	dilatación permanente	12 %
	estructura	37,5 kg/ cm ²
	carga	22
	dureza	68
25	elasticidad	41

Si el material de arriba se aplica sobre algodón o tejido de poliaetano se pueden obtener pieles para botes plegables que se caracterizan por su destacada resistencia y, especialmente, consistencia al envejecimiento.

30



EJEMPLO 4

500 partes en peso de un éster del ácido glicoladipinito técnico con la cifra OH 58(=1,75 % OH) y con el índice 1. que, después de la condensación se
 5 sopló durante media hora a 130° con aire, se deshidrata cuidadosamente a la misma temperatura y en vacío de 12 mm. Tan pronto como haya terminado la deshidratación, lo que precisa aproximadamente 1 hora, se agregan 80 partes en peso de diisocianato 1,5-naf-
 10 tilénico, con lo que se presenta un aumento de la temperatura de 5 a 8°. Terminada la reacción se agregan 10 partes en peso de 1,4-butindiol a 130° y después de agitar brevemente se vierte la fusión caliente en los cuerpos de molde deseados. Los moldes se siguen
 15 calentando en el armario de secado a 100° con lo que la fusión se pone gomosa después de aproximadamente media hora. Después de calentar aún durante 5 a 6 horas se ha terminado la reacción y se obtiene un material con propiedades elásticas como el caucho.

20 La comprobación de los valores mecánicos dió:

resistencia	281 kg/ cm ²
dilatación	720 %
dilatación permanente	7 %
estructura	100 kg/ cm ²
25 carga	60
dureza	73
elasticidad	86

Como cuerpos moldeados sean mencionados:
 30 placas, tubos, cilindros, anillos zapatos o piezas de zapatos, pelotas, elementos elásticos para máqui-

251229

- 22 -



nas, revestimientos para molinos de bolas, y tambores de clasificación. El buen frote queda demostrado por el siguiente ensayo: dos tambores de hierro, cada uno de 250 mm de longitud y 200 mm de diámetro, de los cuales uno estaba revestido con una capa de 2 mm de espesor del material de arriba, se llenan, cada uno con 2000 gr. de trozos de cuarzo y se agitó sin interrupción durante 75 horas. Después de este tiempo el tambor revestido había perdido por frote dos gramos de su peso, mientras que el tambor sin revestir había perdido 12 gramos. La harina de cuarzo obtenida del cilindro de hierro revestido era de color blanco, mientras que la harina de cuarzo del otro cilindro, debido al polvo de hierro que se había frotado por el giro, tenía un color gris.

EJEMPLO 5

1000 partes en peso de un éster del ácido glicoladipínico soplado con aire, con la cifra OH 52 (= 1,58 % OH) y el índice ácido 0,8 se deshidratan, después de agregar 50 partes en peso de hollín, como descrito en el ejemplo anterior, a 130° se mezclan con 160 partes en peso de diisocianato 1,5-naftalénico. Después de aproximadamente 10 minutos, tan pronto como baje la temperatura se agregan 25 partes en peso de quinita y, después de agitar brevemente, se vierte la fusión en un tambor rotatorio calentado a 100 °, en uno de cuyos lados se ha fresado el perfil de una cubierta de bicicleta. El molde de colada se puede mantener plano o estar desarrollado como forma hueca con núcleo metálico, de manera que se puedan fabricar

251229



cubiertas en estado bombeado. Las cubiertas coladas en plano se abomban antes del ulterior calentamiento sobre un tubo tensor o un núcleo metálico. Después de aproximadamente 20 minutos ha solidificado el contenido del tambor y después de otros 40 minutos se puede sacar a una temperatura del tambor de 100 ° la cubierta terminada; la cubierta se sigue calentando entonces en un armario secador, a la misma temperatura durante 5 a 6 horas. Según las cantidades de material empleadas y el tamaño del tambor se pueden fabricar cubiertas de distinto tamaño, que tienen los siguientes valores del material:

	Resistencia	384 kg/ cm ²
	dilatación	600 %
15	dilatación permanente	3 %
	estructura	175 kg/ cm ²
	elasticidad	59
	carga	45
	dureza	67
20	resistencia al arranque de clavo	95

Si en lugar del poliéster del ácido glicol-adipínico se emplea una mezcla de ésteres que se compone de 700 partes en peso de poliéster del ácido glicol-adipínico y 300 partes en peso de poliéster del ácido propilino-glicol-1,2-adipínico, entonces se obtienen los siguientes valores del material:

	Resistencia	235 kg/ cm ²
	dilatación	570 %
30	dilatación permanente	14 %

25 1229



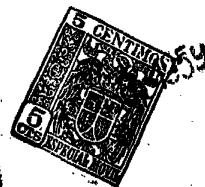
	estructura	117 kg/ cm ²
	elasticidad	47
	carga	54
	dureza	76
5	resistencia al arranque	
	del clavo	108
	EJEMPLO 6	

1000 partes en peso de poliéster del ácido glicol-adipínico con la cifra OH 52 (=1,58 % OH) y el índice ácido 0,8 se mezclan antes de la deshidratación con 10 gotas de ácido clorhídrico concentrado y después se deshidrata como arriba indicado. Después de la reacción con 160 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico se agregan 25 partes en peso de quinita y la mezcla se agita bien. Agitando se agregan entonces 1,5 partes en volumen de anilina hexahidro-dimetilica y la fusión se vierte en el tambor arriba descrito. Ya después de 15 o 20 minutos se puede sacar la cubierta de la forma; esta se calienta aún
15
20
ulteriormente durante 5 a 6 horas a 100 grados.

EJEMPLO 7

1000 partes en peso de poliéster del ácido glicoladipínico con la cifra OH 52 (= 1,58 % OH) y el índice ácido 0,8, que se secaron a 130° en vacío, se someten, agitando a una reacción con 210 partes en peso de diisocianato nitrobencidínico. Terminada la reacción se introducen 25 partes en peso de quinita a 130° en la fusión, que a continuación se vierte en los moldes. Calentando ulteriormente durante 24 horas
25
30
a 100° se obtienen productos elásticos como el caucho

251229



con buenas propiedades mecánicas.

1000 partes en peso de poliéster de ácido glicoladipínico con un contenido hidroxílico de 1,5 %, que se deshidrató como arriba descrito, se reaccionan con 232 partes en peso de isocianato o-diclorobencídico a 130°. La temperatura baja aquí a 118 hasta 120° y después se vuelve a subir a 130°. Tan pronto como se inicie la reacción entre el poliéster y el diisocianato se presenta una subida de la temperatura de 148 hasta 150°. Agitando se deja enfriar a 140° y la fusión se reparte en tres porciones iguales de 300 partes en peso. En la primera fusión se introducen, a 140°, 7,5 partes en peso de quinita, en la segunda fusión 6 partes en peso de glicol 1,4-butilénico y en la tercera fusión 5,8 partes en peso de butendiol y todas las fusiones se cuellan entonces inmediatamente en moldes. Valentando ulteriormente durante 24 horas a 100 ° se obtienen productos elásticos como el caucho con buenas propiedades.

20 EJEMPLO 9

1000 partes en peso de un poliéster del ácido glicoladipínico, cuidadosamente deshidratado con la cifra OH 52 (= 1,58 % OH) y el índice ácido 1 se mezclan , como arriba descrito con 200 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico a 130° y, después de haber terminado la subida de la temperatura se introducen y agitan 48 partes en peso de quinita finamente pulverizada a 135° en la fusión. Después de agitar durante bastante tiempo se cuella la fusión en moldes y se calienta ulteriormente durante 6 horas a 100°.

25 1 229



El material elástico como caucho, que se obtiene de esta manera, muestra los siguientes valores mecánicos:

	Resistencia	381 kg/cm ²
	dilatación	625 %
5	dilatación permanente	12 %
	estructura	96 kg/cm ²
	carga	86
	dureza	81
	elasticidad	39

10 Si 1000 partes en peso del poliéster del ácido adipínico secado se mezclan, en igual forma como arriba descrito, con 248 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico y 74 partes en peso de quinita (ciclohexano 1,4-dihidróxico) entonces se obtiene un material con las siguientes propiedades mecánicas:

	Resistencia	228 kg/ cm ²
	dilatación	440 %
	dilatación permanente	18 %
	estructura	96 kg/ cm ²
20	carga	133
	dureza	88
	elasticidad	38

25 Con la reacción de 300 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico y 100 partes en peso de quinita con el poliéster del ácido glicoladipínico de arriba se obtiene un material, que muestra las siguientes propiedades:

	Resistencia	234 kg/ cm ²
	dilatación	370 %
30	dilatación permanente	11 %



estructura	83 kg/ cm ²
carga	130
dureza	84
elasticidad	28

5 EJEMPLO 10

200 partes en peso de éster del ácido hexan-
dioladipínico, con un contenido OH de 1,55 %, se des-
hidratan como de costumbre y a 130° se reaccionan con
32 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico. La
10 reacción se inicia inmediatamente y la temperatura
sube a 138 hasta 140° . Después de rebajarse la reac-
ción se agregan a una temperatura de 135°, 5 partes
en peso de exandiol y la fusión se vierte en moldes.
Después de calentar ulteriormente durante 10 horas, se
15 obtiene un material como caucho con los siguientes va-
lores:

Resistencia	248 kg/cm ²
dilatación	600 %
estructura	121 kg/ cm ²
20 carga	110
dureza	86
elasticidad	57

EJEMPLO 11

En una caldera evacuable con agitadores se
25 introducen y funden 750 partes en peso de poliéster
del ácido etilenoglicoladipínico con un contenido en
OH de 1,65 % y un contenido de COOH de 0,10 % y 250
partes en peso de poliéster del ácido propileno glicol-
adipínico con un contenido OH de 1,42 % y un contenido
30 COOH de 0,12 %, así como 35 partes en peso de hollín.

251229



Esta mezcla se evacúa, a 130°, durante 15 minutos. A continuación se agregan 20 partes en peso de butadien-sulfón y 26 partes en peso de parafina, se agita durante 15 minutos sin vacío y nuevamente se evacúa la caldera durante 30 minutos. Ahora se reacciona la fusión con 165 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico. La temperatura se deja bajar a 115°, se alarga y reticula con 25 partes en peso de quinita fundida. Después de 15 a 25 minutos se presenta un repentino aumento de la viscosidad con lo que se bloquea el agitador. La masa plástica al calor, no aglutinante, se saca de la caldera, se lamina en el cilindro frío y a 50 hasta 100° se inyectan en una máquina de inyección para formar una goma de rueda de bicicleta. La goma se vulcaniza inmediatamente o después de un almacenamiento durante largo tiempo, a temperatura de ambiente, en el armario de secado a 100°. El material se caracteriza por su permeabilidad al gas especialmente reducida que es considerablemente menor que en el caucho natural o en los materiales sintéticos similares al caucho a base de butadieno. La resistencia de la estructura de las gomas de bicicletas obtenidas de esta manera es tan excelente, que no es necesario reforzar el lugar de acoplamiento de la válvula. Los extremos de la goma cardados se pegan con una solución de goma ^o buna a la que, antes del empleo, se le ha agregado algo de triisocianato p,p,p"-trifenilmetánico. El pegado se puede efectuar también mediante la mezcla de inyección que se obtiene como arriba descrita. En este último caso se aplicará el condensado, que conve-

25 1 229



nientemente se ha diluido con un diluyente, inmediatamente después de la adición de la quinita como aglutinante. Las gomas obtenidas de esta manera muestran las siguientes propiedades:

5	Resistencia	420 kg/ cm ²
	dilatación	600 %
	dilatación permanente	10 %
	estructura	35 kg/ cm ²

EJEMPLO 12

10 La mezcla de poliéster del ácido glicoladi-
pínico, poliéster del ácido propilenoglicoladipínico
y hollín, descrita en el ejemplo anterior, se homoge-
niza en un tren de cilindros y después de haberse in-
troducido la fusión en una caldera abierta se sopla,
15 a 140°, una corriente de aire durante 1 hasta 1 1/2
horas. A continuación se agregan 165 partes en peso
de diisocianato 1,5-naftilénico. Se para la calefac-
ción y el éster isocianático se deja enfriar a 115°.
Agitando rápidamente se agregan 25 partes en peso de
20 cera de Montan esterificada y 25 partes en peso de
1,4-butandiol. La masa de reacción se vierte sobre
chapas enceradas y bien secadas previamente que se
encuentra en un armario de secado a una temperatura
de 115° . La condensación se continúa a esta tempe-
25 ratura hasta que se haya logrado el grado de plasti-
cidad deseado. Después de 30 a 60 minutos se puede re-
tirar de las chapas el material plástico. El material
se corta en tiras y sin laminar se inyecta con la má-
quina de inyectar caliente para formar mangas de jar-
30 dín . Se deja reposar durante 48 horas a temperatura



de ambiente y después se calienta ulteriormente a 100° durante 12 horas. Se obtienen los siguientes valores del material:

	Resistencia	310 kg/ cm ²
5	dilatación	590 %
	estructura	29 kg/ cm ²

Debido a la buena resistencia y consistencia al envejecimiento se puede prescindir, igual que en los productos arriba fabricados, del suplemento de tejido generalmente necesario. El condensado se puede inyectar con igual facilidad a hilos. Tales hilos se almacenan primeramente durante 24 horas a temperatura de ambiente y después se calientan a 100°. Cada hilo individual muestra una resistencia de 5 kg/mm² y una dilatación a la rotura de 600 %.

EJEMPLO 13

1000 partes en peso de poliéster del ácido propileno-glicoladipínico con un contenido OH de 1,5 % y un contenido de COOH del 0,15 % se homogeniza en un molino de fricción de color y en una caldera se evacua a 130°, bajo 12 mm de presión, durante 30 minutos. Después se agregan 10 partes en peso de parafina y a 0,2 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado. Todo ello se vuelve a evacuar durante 20 minutos. Ahora se reacciona la mezcla con 164 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico y se deja enfriar a 110°. A continuación se introduce y mezcla una mezcla glicólica de 10 partes en volumen de 1,4-butanediol y 2,5 partes en peso de éter glicerina-a- fenílico. Después de 45 minutos se saca el material de

25 1229



la caldera y en el cilindro frío se mezcla con 10 partes en peso del así llamado ácido graso previo de la oscilación parafínica esterificado y entonces se elabora con una máquina de inyección caliente a protectores. Los valores del material condensado obtenido de esa manera son los siguientes:

Resistencia	210 kg/ cm ²
dilatación	560 %
estructura	17 kg/ cm

10 EJEMPLO 14

500 partes en peso de poliéster del ácido propileno glicoladipínico con un contenido OH de 1,25% y un contenido COOH de 0,12 %, y 500 partes en peso de poliéster del ácido etileno-glicoladipínico con un contenido OH 1,62 % y un contenido de COOH de 0,10 % se evacuan, agitando a 130°, durante 20 minutos con la bomba de chorro de agua. Después se agregan 0,13 partes de volumen de ácido clorhídrico concentrado y todo ello se vuelve a evacuar durante 30 minutos.

15 Ahora se reacciona el poliéster mezclado con 160 partes en peso de diisocianato 1,5-naftilénico durante 7 minutos y la fusión se vuelve a evacuar otra vez. El producto de reacción se divide en dos partes iguales. En una mitad (550 partes en peso) se introducen y agitan 12,5 partes en peso de quinina y la fusión se vierte sobre una placa, que primero se haya calentado a 100°, y que para retirar con más facilidad el condensado se ha previsto con una capa protectora de parafina o una solución acuosa del producto de condensación de cloruro del ácido graso y metilotaurina.

20

25

30

25 1 229



Después de una hora se retiran el folio libre de burbujas así obtenido y a 100° se continúa calentando durante 3 horas.

5 La segunda mitad de la fusión de arriba se disuelve con 200 hasta 4500 partes en volumen de un disolvente orgánico bien secado previamente, por ejemplo cloruro metilénico, benzol o éster acético. Como reticulador se introducen y agitan en la solución 10 partes en peso de 1,4-butandiol. La solución se puede emplear para la fabricación de artículos de inmersión o elaborarse mediante una pistola de inyección. Después de 24 horas se calientan ulteriormente los productos así obtenidos a 100° durante una hasta 4 horas. Se obtienen los siguientes valores:

15	Resistencia	320 kg/cm ²
	dilatación	650 %
	estructura	37 kg/ cm

EJEMPLO 15.

20 Resíduos, tales como por ejemplo una cubierta de bicicleta de 1200 grm de peso, que se fabricó mediante el procedimiento de fundición centrífuga según el ejemplo 5, y que quedó inutilizada debido a un agujero o agrietamiento se vuelve a laminar para su regeneración en una pareja de cilindros de fricción fríos afustados primeramente estrechos y más adelante más separado. La piel se divide en dos partes iguales. A una de las partes se le agregan en el cilindro 60 gr. de un poliéster del ácido etilenoglicolftálico con la cifra OH 30 y el índice ácido 5. Bajo una presión de 30 kg/ cm² y a una temperatura de 30 150° se prensa esta mezcla a tacones que, con respecto a



duración y resistencia al deslizamiento, es superior a otros materiales, por ejemplo goma o cuero. La segunda parte de la piel se elabora directamente sin aditivos. Los tacones fabricados de ella tienen asimismo una resistencia al deslizamiento muy buena y son muy duraderos, pero su constitución de superficie a veces deja que desear.

5 EJEMPLO 16.

Residuos del producto de reacción de un poliéster del ácido propilenglicoladipínico lineal y un diisocianato 1,5-naftilénico + hexahidropirocatequina con un contenido de 5 % en peso de hollín, se mezclan intensamente en un cilindro con 10 % de un producto de condensación incompletamente calentado compuesto de los mismos componentes y almacenado durante algunos días, y se lamina a una piel. El prensado a placas lisas de 4 mm de grosor se efectúa a una temperatura de 150° durante 10 minutos y bajo una presión de 30 kg/ cm². Los valores mecánicos del material regenerado son los siguientes:

10

15

Resistencia	183 kg/ cm ²
20 dilatación	700 %
carga	46
dilatación permanente	21 %
elasticidad	50 a 20°, 60 a 70°
dureza	60
25 estructura	83 kg/ cm ²

Las placas fabricadas de esta manera, que también se pueden prever con una superficie perfilada, son excelentemente adecuadas como revestimientos de pisos sometidos a grandes esfuerzos, por ejemplo, en los coches de ferrocarril o tranvías.

30



251229

EJEMPLO 17.

En lugar de residuos del producto de reacción de éster del ácido propileno-glicoladipínico se regeneran residuos de poliéster del ácido etilenglicoladipínico o de un éster mezclado de ácido adipínico con glicoletilénico y glicol 1,2-propilénico o mezclas de poliéster de ácido etilenglicoladipínico con poliéster del ácido 1,2-propilenglicoladipínico, como descrito en los ejemplos 15 y 16. Los residuos de la clase descrita en los ejemplos 15 y 16 se pueden también reaccionar en pieles moldeables, después de haber mezclado éstas con residuos muy finamente triturados y molturados de aquel material elástico como caucho de la serie del poliéster que, en lugar de estar reticulados con agua o con sulfocidrógeno, lo estén con compuestos orgánicos bifuncionales.

Como objetos que se pueden obtener según este procedimiento sean mencionados: placas para suela de zapatos, sustitutos de cuero, anillos de junta, topes de goma, etcétera.

EJEMPLO 18.

Residuos del producto de reacción de poliéster del ácido etilenglicoladipínico lineal y diisocianato 1,5-naftilénico, que han sido reticulados con un glicol, se molturan y en un autoclave se calientan bajo presión de vapor (4 hasta 15 atm) durante 30 hasta 90 minutos. Aquí se obtiene después del secado un material fuertemente aglutinante que se puede estirar en el cilindro a una piel. Agregando de 5 a 10 partes en peso de diisocianato naftilénico y 1,2 partes en peso de un glicol (referido a 100 partes en peso del producto de reacción) y prensando a



251229

por ejemplo placas de 4 mm de espesor (30/ 130° a 50 kg/ cm²) se obtienen productos que muestran los siguientes valores:

	Resistencia	300 kg/ cm ²
5	dilatación	600 %
	carga	80
	dilatación permanente	25 %
	elasticidad	60
	dureza	72

10

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 23 de febrero de 1949, nº p 34.918 IVc/ 39c acogiendo-se, por lo tanto a los beneficios que concede el Convenio Hispano-alemán, de fecha 19 de febrero de 1959, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos reticulados de alta molecularidad"; caracterizándose por lo siguiente:

25

1ª.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos reticulados de alta molecularidad, caracterizado porque poliésteres lineales orgánicos que contienen grupos finales hidroxílicos y, por lo menos en gran parte, están constituidos de ácidos dicarbónicos

30



251229

alifáticos y glicoles, bajo exclusión de humedad se de-
jan reaccionar con un exceso de diisocianatos orgánicos
superior a las cantidades necesarias para la reacción
con los grupos hidroxílicos y, en los poliésteres de iso-
cianato, así obtenidos, se introduce y mezcla un glicol,
5 después de lo cual se dejan reaccionar los glicoles con
los grupos isocianáticos bajo moldeo simultáneo.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a
caracterizado, porque la velocidad de reacción entre los
10 poliésteres de isocianato y los glicoles se influencia
mediante la adición de ácidos o agentes asociadores de
ácido o mediante la adición de bases orgánicas tercia-
rias.

3^a.- Procedimiento para la obtención de mate-
15 riales sintéticos reticulados de alta molecularidad.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

21 AGO. 1959

Farbenfabriken Bayer

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
P. P.