

384951 27



PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Cas 277.

384951

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>608</u>
SUBCLASE <u>D</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para acelerar la vulcanización de poliuretanos insaturados con azufre.

=====

Solicitante: MICHELIN & CIE, (Compagnie Générale des Etablissements Michelin), entidad francesa, residente en Clermont-Ferrand, (Puy-de-Dôme), Francia.

=====

El presente invento se refiere a la vulcanización de elastómeros del tipo poliuretano y, más particularmente, a su vulcanización por azufre.

Los poliuretanos insaturados vulcanizables
5. por azufre, tales como, por ejemplo, los que se des

- criben en las patentes francesas Nos. 1 484 729 y 1 486 448, son de una manera general menos fáciles de vulcanizar que los poliuretanos saturados o insaturados que se vulcanizan con peróxidos. Para activar y acelerar la vulcanización por azufre se utilizan, además de aceleradores orgánicos del tipo mercaptobenzotiazol, aceleradores metálicos, en particular complejos de halogenuros de zinc y de sulfuros de mercaptobenzotiazol. Estos aceleradores metálicos presentan sin embargo el inconveniente, cuando se les emplea en cantidad suficiente para provocar la vulcanización en un tiempo relativamente corto, que no excede por ejemplo de 30 minutos, de tener efectos desfavorables sobre las propiedades de los vulcanizados de los cuales disminuyen la resistencia al envejecimiento, en particular en caliente.

- El presente invento se refiere al empleo de compuestos que, aunque procuran una aceleración de la vulcanización de los poliuretanos insaturados por azufre, no presentan el inconveniente de ejercer una influencia desfavorable sobre las propiedades de los vulcanizados o, en cualquier caso, cuyos efectos desfavorables son atenuados.

- El procedimiento según el invento, para acelerar la vulcanización por azufre de poliuretanos insaturados, se caracteriza por el hecho de que se utiliza como acelerador un compuesto orgánico que comprende al menos un radical alquenilo fijado sobre un átomo de nitrógeno. Por radical alquenilo se designa un radical hidrocarbonado monovalente que comprende al menos un enlace etilénico situado en las proximidades del extremo del radical.



Pueden citarse como ejemplos los radicales vinilo, alilo, metalilo, propenilo, butenil-1, butenil-2, isobutenilo, por limitarse a los más simples. Un radical en particular conveniente es el radical alil $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-$.

5. Según una forma preferible del invento se utiliza un compuesto que comprende dos o incluso tres radicales alquenolo fijados en el mismo átomo de nitrógeno, pudiendo ser estos radicales idénticos o diferentes.

10. El invento puede realizarse por otra parte de dos formas diferentes.

15. Según una primera forma de operar, se utiliza el compuesto N-alquenolo como uno de los ingredientes de la mezcla que ha de vulcanizarse, y se le asocia a los otros ingredientes: poliuretano, negro de carbón, azurre, etc. en el curso de la operación de confección de la mezcla.

20. Según una segunda forma de operar, se fija el compuesto N-alquenolo en la propia molécula de poliuretano. A tal efecto se escoge un compuesto N-alquenolo que posea bien una o dos funciones reactivas con respecto a los isocianatos, en particular una o dos funciones alcohol y/o amina. En el curso de la preparación del poliuretano por reacción de un polímero dihidroxilado, un poliéster por ejemplo, y de diisocianato, el compuesto N-alquenolo asociado se fijará ya sea en el extremo, o bien en el cuerpo de la cadena del poliuretano según que posea una o dos funciones reactivas con respecto a los isocianatos.

30. Innecesario es decir que se podrían combinar ámbas formas de operar anteriormente descritas, fijando



un compuesto N-alqueno en la molécula del poliuretano o de uno de los elementos constitutivos del poliuretano, y agregando un compuesto N-alqueno en la mezcla de caucho de poliuretano a vulcanizar.

5. La cantidad de compuesto N-alqueno que ha de utilizarse es con preferencia tal que se utilizan a lo sumo 2 a 4 átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano. Si el compuesto N-alqueno no comprende mas que un solo doble enlace etilénico, es preferible limitarse a una cantidad correspondiente a lo sumo a 2 átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano. Si comprende dos dobles enlaces, puede utilizarse más acelerador, sin sobrepasar con preferencia 4 átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano. En efecto, el efecto de aceleración aumenta con la proporción de átomos de nitrógeno, pero tiende a techar bastante rápidamente. Por el contrario, las propiedades de los vulcanizados disminuyen primero en forma insignificante, y después más rápidamente, cuando se aumenta la proporción de átomos de nitrógeno. Para la proporción de átomos de nitrógeno que se prefiera, es importante el efecto de aceleración, sin que se compruebe una baja apreciable de las propiedades o una baja que no pueda ser compensada agregando las proporciones de los diversos ingredientes que constituyen la mezcla que ha de vulcanizarse.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

A título de ejemplo de compuestos N-alqueno utilizables, pueden citarse:

- a) como compuestos que presentan tres radicales alqueno, trialilamina, N-dialil-vinilamina, N-diisobutenilmetalilamina, N-dimetalil-alil-amina, N-divinilami
- 30.



384951

no-1 penteno-4;

- b) como compuestos que presentan dos radicales alqueni-
lo: dialilamina, dialilbencilamina, dialileta-
nolamina, N-dialilamino-1-propanediol 2,3, N-vinil-N-
5. etilamino-1-buteno-3, N-N'-dimetil N-N'-divinileti-
lenodiamina, N-dibutenil-2-etanolamina, N-N'alil-eti-
lenodiamina, N-dimetilalanilina;

- c) como compuestos que presentan un solo radi-
cal alqueni-
10. cal alqueni-
lo: N-alil-metilanilina, N-alil-N-bencil
anilina, N-alil-N-metiletanolamina, N-alil-dietanolami-
na, vinilamina, metilamina, etil-amino-1-buteno-3,
amino-1 penteno-4, N-vinildietanolamina, N-butenil-2-di-
butilamina, N-vinil-N-metilanilina.

- Sería fácil multiplicar los ejemplos, reemplazan-
do en los compuestos citados el o los radicales alqueni-
15. lo por otros radicales alqueni-
lo e igualmente modifican-
do la naturaleza de los otros radicales fijados al átomo
de nitrógeno, comprendan o no éstos funciones, tales
como la función alcohol, y se conserven o no estas fun-
20. ciones.

- Una larga enumeración sería vana. Lo esencial
en efecto, según el invento, es 1º) que exista al me-
nos un átomo de nitrógeno, 2º) que exista al menos un
doble enlace etilénico y 3º) que el átomo de nitrógeno
25. esté unido directamente o por un pequeño número de áto-
mos de carbono intermedios al doble enlace etilénico o
a los dobles enlaces etilénicos. Estas insaturaciones
etilénicas unidas a un átomo de nitrógeno o próximos a
un átomo de nitrógeno poseen en efecto la propiedad de
30. aumentar la velocidad de vulcanización del poliuretano



por el azufre. Parece que estas insaturaciones etilénicas unidas a átomos de nitrógeno provocan una reacción rápida con el azufre y los aceleradores orgánicos sulfurados corrientes, para dar un agente de sulfuración muy eficaz: el azufre es puesto en una forma muy activa y viene entonces a reaccionar sobre las otras insaturaciones, es decir, las insaturaciones no unidas a estos átomos de nitrógeno, presentes en las cadenas de poliuretano.

10. El sistema vulcanizante a utilizar en el procedimiento según el invento puede ventajosamente comprender, para 100 partes de poliuretano, además del compuesto N-alqueniilo, de 1 a 3 partes de azufre, de 1 a 3 partes de mercaptobenzotiazol, de 2 a 6 partes de sulfuro

15. de mercaptobenzotiazol, dándose estas proporciones en peso. Puede ser necesario utilizar igualmente una pequeña cantidad de acelerador metálico, por ejemplo un complejo de halogenuro de zinc y de disulfuro de mercaptobenzotiazol, asociado eventualmente a estearato de cadmio. No obstante, estos compuestos metálicos serán utilizados a razón de menos de 1 parte en peso por 100 partes de elastómero.

25. Con un sistema vulcanizante tal como el descrito, es posible vulcanizar un poliuretano por azufre en un tiempo aceptable, la mayor parte de las veces inferior a 30 minutos. Así, a 155°C la duración de vulcanización no excede de 25 minutos; a 135°C no es más que de 45 minutos. Bien entendido, por "duración de vulcanización" se hace referencia a la duración necesaria para obtener

30. un vulcanizado que presenta propiedades óptimas: cuando



se sigue la vulcanización en el reómetro Monsanto, éste corresponde a un módulo de cizallamiento próximo al 90% de su valor máximo.

5. El presente invento será perfectamente comprendido con ayuda de los ejemplos de realización que siguen.

En estos diversos ejemplos se utilizarán las abreviaciones siguientes:

- AOP : aliloxipropanediol
10. DAP : dialiloxipropanol
MDI : metano difenil diisocianato
MBT : mercaptobenzotiazol
MBTS : disulfuro de mercaptobenzotiazol
MBZ : complejo bromuro de zinc - disulfuro de mercaptobenzotiazol
15. SCd : estearato de cádmio
Plasticidad Mooney : se trata de la plasticidad Mooney ML(1+4) a 100°C.

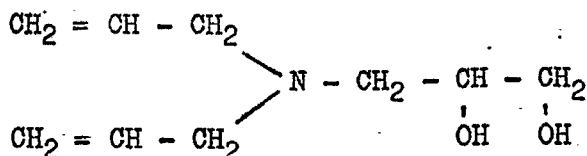
Ejemplo 1

20. En este ejemplo se utiliza un compuesto N-alquénico fijado en la cadena del poliuretano y se comparan las propiedades de vulcanización del poliuretano así obtenido con las de un poliuretano similar que no comprende dicho compuesto.
25. A 10 kg de un poliadipato mixto insaturado de etileno glicol, de propileno glicol y de aliloxipropanediol, de peso molecular 2740, que posee una insaturación para 4700 unidades de peso molecular, se agrega:
30. - 47,7 g de DAP
- 96 g de N-dialilamino-1 propanediol-2,3, es decir,



27 OCT 1971

del compuesto de fórmula



A la mezcla llevada a 80°C se agrega 1055 g de MDI.

- Después de tratamiento al vapor durante 24 horas a 90°C, se obtiene un poliuretano insaturado que tiene un peso molecular de 80 000 aproximadamente y de plasticidad Mooney de 56. Se designa este elastómero según el invento por la referencia A.
- 5.

En forma similar, se prepara otro elastómero B según el invento que contiene mitad menos de compuesto

10. N-alquenil, a partir de:

- 10 kg del mismo poliadipato mixto insaturado
- 47,7 g de DAP
- 47,5 g de N-dialilamino-1 propanediol-2,3
- 1000 g de MDI

15. En forma similar, se prepara a título de muestra de referencia un elastómero C de tipo conocido a partir de:

- 10 kg del mismo poliadipato mixto insaturado
- 47,2 g de DAP

20. -945 g de MDI

Los elastómeros B y C poseen pesos moleculares próximos a 80 000 como el elastómero A, y plasticidades Mooney igualmente próximas a la del elastómero A.

25. Los tres elastómeros A, B, C sirven para confeccionar las mezclas cuya fórmula en peso se facilita ante

384951

- 9 -



riórmente.

	A1	A2	B1	B2	C
Elastómero A	100	100	-	-	-
Elastómero B	-	-	100	100	-
5. Elastómero C	-	-	-	-	100
Acido esteárico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Negro SAF	25	25	25	25	25
MBTS	3,4	4,8	3,4	3,8	3,4
MBT	1,7	2,4	1,7	1,9	1,7
10. MBZ	0,3	0,4	0,3	0,34	0,3
Azufre	1,7	2,4	1,7	1,9	1,7
Scd	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

La vulcanización de las cinco mezclas fué operada a 154°C siguiéndola por medio del reómetro Monsanto.

15. Las mezclas A alcanzan 90 % del valor final del módulo de cizallamiento registrado por el aparato en 19 minutos, las mezclas B en 24 minutos y la mezcla C en 30 minutos.

Los vulcanizados presentan las propiedades siguientes:

	A1	A2	B1	B2	C
Módulo (a 100% de alargamiento) en kg/cm ²	21,5	24,2	21,2	24,7	20,1
Dureza ISO	69	70	70	69	68
25. Pérdidas históricas					
a 20°C %	33	29,4	34,4	33	36
a 60°C %	26	21,5	27,3	24,7	28,9
Fuerza de ruptura					
a 20°C en kg/cm ²	378	374	390	357	383

30. Como puede verse, la presencia en la cadena de



- poliuretano de un compuesto N-dialquenil produce una aceleración sensible de la vulcanización; y ello con una ligera ganancia sobre las propiedades sobre todo cuando se introducen 4 moles de compuesto N-dialquenil en cada mol de poliuretano (elastómero A); el efecto es aún más marcado con 2 moles de compuesto N-dialquenil en cada mol de poliuretano (elastómero B). Conviene ajustar la cantidad de sistema vulcanizante (azufre y aceleradores orgánicos) para tener en cuenta dobles enlaces suplementarios introducidos por el compuesto N-dialquenil.
- 5.
- 10.

Hay que hacer observar que conviene no aumentar exageradamente la cantidad de compuesto N-alquenil o N-dialquenil fijado en la molécula de poliuretano.

15. Si, por ejemplo, en el marco del presente ejemplo se reemplazara el AOP utilizado en la fabricación del poliadipato mixto por la misma cantidad molar de N-dialilamino-1 propanediol-2,3, y si se fabricara a continuación un poliuretano siguiendo las proporciones dadas para el elastómero C, se obtendría un poliuretano D que daría en particular vulcanizados pegajosos dotados de malas propiedades.
- 20.

25. En el marco del presente ejemplo, es el elastómero A el que presenta a la vez la mejor velocidad de vulcanización y las mas ventajosas propiedades.

Ejemplo 2

- Este ejemplo se consagra como el anterior al empleo de un compuesto N-alquenilo fijado en la molécula del poliuretano. Tiene por objeto mostrar la influencia de la cantidad de compuesto N-alquenilo utilizado.
- 30.

- 11 384951



A partir de un poliadipato mixto de etileno glicol y de propileno glicol de peso molecular 2780, se preparan como en el ejemplo 1 cuatro poliuretanos diferentes a partir de los ingredientes que se indican

5. a continuación:

	A	B	C	D
	g	g	g	g
Poliéster	1000	1000	1000	1000
AOP	29,3	25,3	21,5	17,5
10. N-alildietanolamina	0	4,3	8,57	12,86
DAP	5,1	5,1	5,1	5,1
MDI	144	144	144	144

15. El poliuretano A no contiene compuesto nitrogenado. Los poliuretanos B, C, D lo contienen a razón de respectivamente 2, 4 ó 6 átomos de nitrógeno por mo lécula por término medio.

Se preparan a continuación mezclas a partir de la fórmula que sigue (en peso):

	Poliéster	100
20.	Acido esteárico	0,3
	Negro SAF	25
	MBTS	3,4
	MBT	1,7
	Azufre	1,7
25.	MBZ	0,6

Se vulcaniza a 154°C siguiendo la vulcanización en reómetro Monsanto. Se alcanza 90 % del valor máximo del módulo de cizallamiento en los siguientes tiempos:

30. Mezcla A 25 minutos



Mezcla B 18 minutos
 Mezcla C 15 "
 Mezcla D 12 1/2 minutos

Los vulcanizados poseen las propiedades que se

5. citan a continuación:

	A	B	C	D
Módulo (a 100 % de alargamiento) en kg/cm ²	24,8	23,1	22,2	22
Dureza ISO	74	70	68	67
10. Pérdidas históricas % a 20°C	33,3	32,3	30,7	30,4
a 60°C	26	24,2	24,4	25,6
Alargamiento a la ruptura %	640	670	710	690
15. Fuerza de ruptura kg/cm ²	379	381	420	417
Flexómetro Goodrich:				
- compresión inicial %	11,6	12,7	12,9	13,8
- calentamiento °C	34,5	37	43	47
-deformación permanente %	2,6	6,5	15	> 15

20. Como puede verse, es conveniente limitar la cantidad de producto nitrogenado. En el caso del presente ejemplo, el elastómero B constituye el mejor compromiso y no parece interesante utilizar con un compuesto N-al-

25. quenilo mas de dos átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano. En el ejemplo anterior, con un compuesto N-dialquenil se podrían ventajósamente utilizar 4 átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano.

Ejemplo 3

30. En este ejemplo se utiliza un compuesto N-alque- nilo fijado al extremo de la cadena del poliuretano y

384951²



las propiedades siguientes:

	A	B
Módulo (100 % alargamiento) kg/cm ²	23,1	24,8
Dureza ISO	70	74
5. Pérdidas histeréticas % a 20°C	30,7	33,3
	a 60°C 23,8	26
Alargamiento a la ruptura %, a 20°C	667	668
10. Fuerza de ruptura a 20°C, kg/cm ²	379	411
Flexómetro Goodrich:		
- compresión inicial	12,3	11,6
- calentamiento °C	36,5	31,5
- deformación permanente	5,2	2,6

15. Como puede verse, las propiedades de los vulcanizados son muy próximas, pero el vulcanizado A vulcaniza mas deprisa: a 134°C no necesita para vulcanizar mas que 46 minutos contra 18 minutos a 154°C.

20. El efecto de aceleración de la vulcanización procurada por la N-dialiletanolamina es muy claro. Permite reducir la cantidad de acelerador metálico de tipo MBZ y emplear una cantidad nétamente inferior a la mitad de la cantidad de azufre, y ello sin efecto desfavorable sobre las propiedades. Existe no obstante un nivel óptimo de la cantidad de MBZ. He aquí en efecto

25. cómo varía el módulo de cizallamiento Monsanto y la duración de vulcanización óptima, cuando se reduce la cantidad de MBZ, dejando por otra parte intactas las proporciones de los otros ingredientes:



alcanza 90 % del módulo de cizallamiento máximo al ca-
bo de 22 minutos para el poliuretano A contra 28 minu-
tos para el poliuretano B.

Los vulcanizados presentan las propiedades si-

5. guientes:

	A	B
Módulo (alargamiento de 100%)kg/cm ²	22	24,5
Dureza ISO	68	74
Pérdidas histeréticas a 20°C	34,7	35
10. a 60°C	26,6	28
Alargamiento a la ruptura a 20°C %	697	660
Fuerza de ruptura a 20°C, kg/cm ²	421	414
Flexómetro Goodrich		
- compresión inicial	15,9	13
15. - calentamiento en °C	33,5	29
- deformación permanente	10,9	3,9

20. El poliuretano según el invento se compara me-
nos ventajósamente que en el ejemplo anterior con el
poliuretano similar sin producto N-alquenilo. Esto se
debe al hecho de que se utiliza un compuesto que no
comprende mas que un solo radical alquenilo fijado en
el átomo de nitrógeno, en lugar de dos como en el ejem-
plo 3.

Ejemplo 5

25. Este ejemplo, como los ejemplos 3 y 4, trata de
la utilización de un compuesto N-alquenilo fijado al
extremo de la cadena del poliuretano.

Se fabrica un poliuretano A como anteriormente
a partir de:

30. - 10 kg de un poliadipato mixto de etileno glicol y de



Fuerza de ruptura a 20°C en kg/cm ²	414	414
Flexómetro Goodrich		
- compresión inicial	13,9	13
- calentamiento en °C	27,5	29
5. - deformación permanente	2,8	3,9

Como puede comprobarse, la dialilamina aporta, hecho nuevo, una aceleración sensible a la vulcanización, sin pérdidas de propiedades con respecto al DAF.

10. También ahí la duración de la vulcanización depende de la temperatura: a 134°C no hacen falta sin embargo más que 45 minutos en lugar de 20 a 154°C. En el caso de la dialilamina, puede reducirse igualmente la cantidad de MBZ utilizada, sin aumento importante en la duración de la vulcanización ni disminución apreciable de las propiedades, a un nivel que corresponde al cuarto ó al tercio de la cantidad de azufre utilizada. He aquí, cuando se reduce la cantidad de MBZ, cómo varían el módulo Monsanto y la duración óptima de vulcanización:

20.	Cantidad MBZ (partes en peso para 100 de elastómero)	Duración de vulcanización óptima (minutos)	Módulo Monsanto máximo
	0,6	22 - 24	100
	0,4	29	97
	0,2	44	84

Ejemplo 6

25. En este ejemplo se utiliza un compuesto N-alqueno completamente independiente del poliuretano.

A partir de un mismo poliuretano insaturado que posee un peso molecular de 80 000 y que presenta por término medio un doble enlace para 4500 unidades de peso molecular y que está fabricado a partir de un poliéster,

30.

de AOP, de DAP y de MDI, se preparan las mezclas siguientes (en peso):

	A	B	C	
	Poliuretano	100	100	100
5.	Acido esteárico	0,3	0,3	0,3
	Negro SAF	25	25	25
	MBTS	3,4	3,4	3,4
	MBT	1,7	1,7	1,7
	MBZ	0,6	0,6	0,6
10.	Azufre	1,7	1,7	1,7
	N-dialilbencilamina	0	0,5	1,0

La mezcla B contiene una cantidad de producto N-alquenilo que corresponde aproximadamente a 2,1 átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano.

15. Estas mezclas son vulcanizadas a 154°C. Los tiempos de cocción que permiten alcanzar 90 % del módulo de cizallamiento máximo son respectivamente de 25, 14 y 12 minutos.

20. Los vulcanizados presentan las propiedades siguientes:

	A	B	C	
	Módulo (a 100 % de alargamiento) kg/cm ²	20,8	18,8	17,4
	Dureza ISO	68	68	67
25.	Pérdidas histeréticas % a 20°C	33,9	32,5	36,1
	a 60°C	25,5	27	30,2
	Alargamiento a la ruptura en %			
	a 20°C	713	767	833
	Fuerza de ruptura a 20°C kg/cm ²	391	424	427

30. Los vulcanizados A y B poseen propiedades sensi-



blemente idénticas. El vulcanizado C tiene en cambio propiedades menos buenas. Pueden mejorarse aun mas las propiedades de los vulcanizados modificando el sistema vulcanizante. Asi, utilizando el sistema MBTS = 3,1

5. MBT = 1,9 MBZ = 0,6 y azufre = 1,9, el módulo de cizallamiento máximo indicado por el reómetro Monsanto varía como sigue en función del contenido en N-dialilbencilamina:

	N-dialilbencilamina:	0	0,2	0,5
10.	Módulo Monsanto	94	95	98,5

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra dos variantes del ejemplo 6 recurriendo a otros compuestos de N-alqueniilo no incorporados en la cadena de poliuretano.

15. A partir de un mismo poliesteruretano insaturado de peso molecular 80 000 y que posee por término medio un enlace doble para 5000 unidades de peso molecular, se preparan mezclas idénticas a las mezclas A, B, C del ejemplo 6, salvo la excepción de que se utilizan, en lugar de N-dialilbencilamina, otros compuestos N-alqueniilo en cantidad diferente.
- 20.

Se utiliza pues la N-alil N-fenilbencilamina en proporción de 0,6 y de 1,2 % y la N-alil N-metilbencilamina en proporción de 0,4 y de 0,8 %.

25. La tabla que sigue facilita el tiempo de vulcanización y el módulo Monsanto en los diferentes casos:

	A	B		C		
	Muestra referencia	N-alil-N-fenil bencil-amina		N-alil-N-metil bencil-amina		
		0,6%	1,2%	0,4%	0,8%	
5.	Tiempo de vulcanización (minutos) a 154°C	23	14	12	13	11
	Módulo Monsanto	94	95	90	99	87

Se observa una aceleración neta de la vulcanización, sin reducción excesiva de las propiedades de los vulcanizados si se limita la cantidad del producto N-alqueno utilizado.

- NOTA -

15. 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

20. Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 27 de octubre de 1969, bajo el número 69 36837, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

25. PROCEDIMIENTO PARA ACELERAR LA VULCANIZACION DE POLIURETANOS INSATURADOS CON AZUFRE; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para acelerar la vulcanización de poliuretanos insaturados con azufre, caracterizado porque la vulcanización se efectúa en presencia de un

ME

compuesto orgánico que comprende al menos un radical alqueniilo fijado en un átomo de nitrógeno como acelerador.

5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el radical alqueniilo es el radical alil $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el compuesto orgánico comprende dos radicales alqueniilo y en particular dos radicales alilo.

10. 4^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acelerador es un compuesto N-alqueniilo fijo en la cadena de poliuretano o en el extremo de esta cadena.

15. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el acelerador es un compuesto N-alqueniilo que comprende una o dos funciones reactivas con respecto a los isocianatos que permiten su fijación a la molécula de poliuretano en el curso de la preparación de éste.

20. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de producto N-alqueniilo utilizado es tal que se emplean a lo sumo 2 a 4 átomos de nitrógeno por molécula de poliuretano.

25. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la duración de la vulcanización es a lo sumo de 25 minutos a una temperatura aproximada de 155°C ,

ME

- 23 - 38495



8ª.- Procedimiento para acelerar la vulcanización de poliuretanos insaturados con azufre, tal y como queda sustanciálmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

27 OCT. 1970

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin).

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
• n. Firmado: F. Hernández Ruiz

ME