

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 725-Spanien.

=====

| | |
|------------------------|-------|
| SECCION TECNICA | |
| CLASIFICACION I. P. C. | |
| CLASE | _____ |
| SUBCLASE | _____ |



Memoria Descriptiva

sobre:

40 2246

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS ORGANICOS
CONTENIENDO GRUPOS URETANO Y GRUPOS VINILO.

=====

Solicitante

FARBENFABRIKMN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

| |
|-------------------------------------|
| Int. Cl. ² : <u>C08F</u> |
| |
| |

5. Ya se conocen un gran número de sistemas de polímeros que endurecen, bajo los efectos de la luz, para formar revestimientos insolubles, reticulados. Tales sistemas se emplean especialmente en la técnica de la reproducción, por ejemplo, para la fabricación de placas de impresión offset, circuitos estampados, clichés de impresión. En -



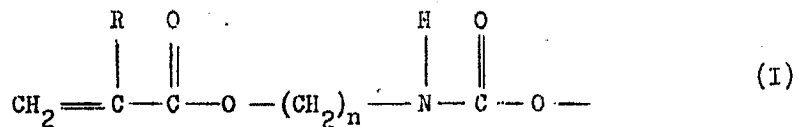
- general se pueden diferenciar dos tipos diferentes de tales polímeros reticulables bajo la luz: por una parte, aquellos en los cuales cada etapa primaria iniciada conduce solamente a un lugar de reticulación; entre estos se encuentran los ésteres de ácido policinámico y los
5. polímeros reticulables por diazidas. Estos sistemas son por regla general menos sensibles al oxígeno. El segundo tipo de polímeros endurecibles por la luz contiene grupos vinilo y se reticula mediante polimerización de adición a través de estos grupos vinilo, siendo suficientes algunos cuantos de luz para producir un gran número de lugares de
10. reticulación. Estos sistemas encuentran, a pesar de su alta sensibilidad al oxígeno, una aplicación cada vez mayor, ya que su sensibilidad a la luz, especialmente el emplear estabilizadores adecuados, es en magnitud superior, también en la zona de la luz visible. Independiente
15. mente de la sensibilidad al oxígeno de la atmósfera, los sistemas de fotopolimerización hasta ahora empleados para fines de reproducción no están libres de desventajas. Al contrario de las mezclas fotopolimerizables empleadas en el terreno de las lacas, que generalmente se componen de polímeros insaturados disueltos en monómeros de vinilo, tales como poliésteres insaturados, los sistemas fotopolimerizables,
20. utilizables para fines de reproducción, deben estar ya antes de la reticulación libres de pegajosidad y disponer de una cierta resistencia mecánica. Por esta razón se emplearon hasta ahora, en la mayoría de los casos, mezclas de polímeros sin reticular, de peso molecular relativamente alto, y compuestos de vinilo con un peso molecular lo
25. más alto posible, por ejemplo, acrilatos de alcoholes polivalentes, tales como pentaeritrita o trimetilolpropano. Aquí se obtienen, sin embargo, después de la foto-reticulación, unas capas con un esponjamiento relativamente fuerte, además, los revestimientos sin exponer se fragilizan en breve tiempo al ponerse en contacto con el oxígeno
30. del aire.



Otra posibilidad para la obtención de polimeros reticula-
bles por fotopolimerización consiste en enlazar los compuestos de vi-
nilo, mediante reacciones adecuadas, directamente al polímero. Tales
sistemas son muy bien adecuados para fines de reproducción pero su pre-
paración ofrece, sin embargo, hasta ahora ciertas dificultades: las
5. reacciones empleadas para esta finalidad exigen en la mayoría de los
casos unas condiciones de reacción drásticas, lo que, para evitar una
gelificación prematura de los preparados, exige la adición de inhibi-
dores, tales como hidroquinona o sales de cobre. Debido a estos aditi-
vos, muestran los productos obtenidos, en la ulterior fotoreticulación,
10. sin embargo, una reactividad solamente reducida.

El cometido consistía, por lo tanto, en hallar sistemas de
polimeros reticulables por polimerización de vinilo, especialmente por
polimerización de vinilo iniciada por la luz, que no mostrasen estos
15. inconvenientes.

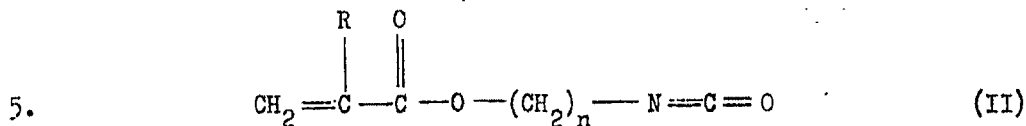
El objeto de la invención son, por lo tanto, polimeros or-
gánicos que contengan grupos uretano y grupos vinilo, que contengan co-
mo mínimo dos veces la agrupación de la fórmula I, donde R significa
hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente meti-
lo, y n representa un número entero de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4:
20.



25. Preferentemente se emplean polimeros con pesos moleculares
entre 10.000 y 100.000. Polimeros especialmente adecuados contienen por
cada 1000 de su peso molecular como mínimo dos veces la agrupación de
fórmula I. Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento -
para la obtención de los mencionados productos, que contienen grupos -
30. uretano y grupos vinilo, según el cual polimeros en si conocidos, que con



tienen como mínimo dos grupos hidroxilo, se hacen reaccionar con monómeros de vinilo de fórmula general II que contienen grupos isocianato:



donde R y n tienen el mismo significado que en la fórmula I.

La reacción se puede efectuar en disolventes inertes con relación a los grupos isocianato a temperaturas entre -10°C y +70°C, preferentemente +10°C y +30°C, en caso dado en presencia de cantidades catalíticas de los aceleradores usuales en las reacciones de isocianato, tales como trietilamina.

10.

Otro objeto más de la invención es el empleo de los mencionados polímeros, que contienen grupos uretano y grupos vinilo, para la obtención de revestimientos en el que estos polímeros, después de su aplicación sobre un soporte adecuado, se reticulan mediante una polimerización de vinilo que se inicia termicamente, en caso dado bajo ayuda de los iniciadores usuales para las polimerizaciones radicalares, por química de rayos o también fotoquímicamente con ayuda de los así llamados fotoiniciadores.

15.

Como polímeros que contienen grupos hidróxilo se pueden emplear tanto los productos naturales como también los compuestos sintéticos de alto peso molecular. Polímeros naturales adecuados con la celulosa, fécula, gelatina o los derivados de estos productos naturales, tales como las celulosa parcialmente esterificada o esterificada. Polímeros sintéticos adecuados son los alcoholes polivinílicos o los copolímeros que contienen unidades de alcohol vinílico en forma polimerizada. Como componentes de polímero no reaccionables pueden estar contenidas unidades arbitrarias de monómeros polimerizables, especialmente monómeros de vinilo, por ejemplo, de etileno, propileno, butileno, butadieno, isopreno, cloruro de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos mono-

20.

25.

30.

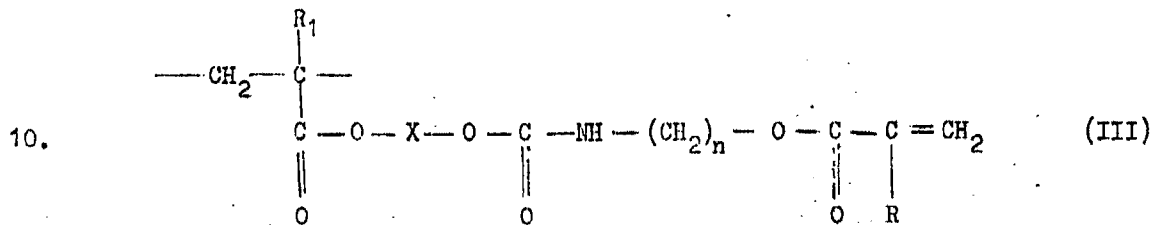


- básicos, ésteres de vinilo, especialmente vinilisobutiléter, ácidos acrílico o metacrílico o sus derivados, tales como ésteres, especialmente con alcoholes alifáticos o cicloalifáticos con hasta 8 átomos de carbono, nitrilos, tales como acrilonitrilo, además, también anhídrido de ácido maléico o estireno. También son adecuados los policondensados con hidrógenos activos, especialmente con grupos hidroxilo alcohólicos, por ejemplo, poliésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos polivalentes, poliuretanos conteniendo grupos hidroxilo o resinas epoxi conteniendo grupos hidroxilo.
- 5.
10. Los componentes de reacción polímeros deberán poseer ventajosamente un peso molecular promedio de más de 1.000. El peso molecular promedio más adecuado para el caso de la aplicación correspondiente se puede determinar en forma sencilla mediante pocos ensayos comprobatorios. El peso molecular óptimo depende naturalmente también de la -
15. clase del polímero.
- Preferentemente se emplean polímeros que se obtienen por polimerización de ésteres oxialquílicos del ácido acrílico o ácidos - acrílicos α -alquil-sustituidos, tales como ácido metilmetacrílico, o bien por polimerización de estos compuestos con otros compuestos de
20. vinilo. Esteres de oxialquilo adecuados son los monoésteres de los ácidos mencionados con etilenglicol, propilenglicol, propanodiol-1,3, butanodiol, dietilenglicol y polietilenglicoles más altos.
- Los polímeros se disuelven en disolventes que no reaccionan con los isocianatos bajo las condiciones de reacción empleadas en este
25. procedimiento, tales como hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, ésteres, cetonas o éteres y se hacen reaccionar con el isocianato insaturado bien sin ulteriores aditivos o empleando los catalizadores usuales fomentadores de la formación de uretano, tales como aminas terciarias.
30. Los monómeros de vinilo que llevan grupos isocianato se -



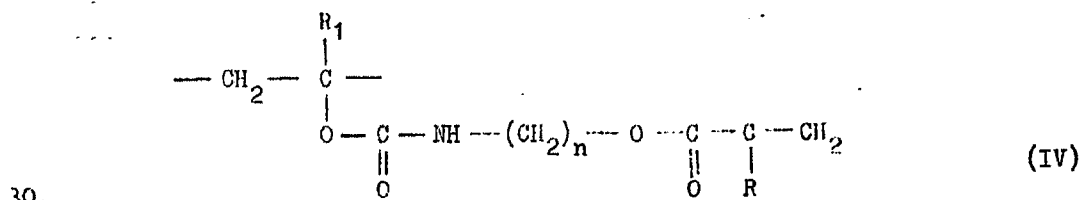
obtienen según las indicaciones de la patente alemana 1.018.050. Tienen preferencia el isocianatoetilacrilato o isocianatoetilmetacrilato. Los polímeros que contienen grupos hidroxilo reaccionados con ellos dan unos revestimientos especialmente adecuados para fines de reproducción.

5. Los polímeros reticulables según la presente invención, a base de los oxialquilacrilatos polímeros, se componen de una cadena de átomos de carbono que contienen unidades recurrentes de fórmula III:



15. donde X significa un resto alifático bivalente, que puede estar interumpido por átomos de oxígeno, tal como etileno, propileno, isopropileno, butileno, restos de fórmula $\text{---(CH}_2\text{.CH}_2\text{---O)}_m\text{---CH}_2\text{.CH---}$, donde m representa un número entero de 1 o superior a 1, preferentemente 1 a 3; R y R₁ - significan hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferente mente metilo, y n representa un número entero de 1 a 6, preferentemente 2 a 4.

20. En los casos en los cuales, para la obtención de polímeros reticulables, se empleen polímeros con unidades de alcohol vínfilico, tal como alcohol polivinfilico, copolímeros total o parcialmente saponi ficados de etileno con acetato de vinilo, se componen los polímeros de cadenas de carbono que contienen unidades repetidas de fórmula IV, don
25. de R, R₁ y n tienen el mismo significado como en las fórmulas antes in dicadas:



402246



Como más arriba se ha mencionado pueden contener los polímeros mencionados, además de las unidades de fórmula III ó IV, ulteriores unidades que se deriven de los monómeros adicionalmente copolimerizados y que no contienen ningún grupo hidroxilo.

5. Para la obtención del polímero reticulable se puede proceder como sigue:

Primeramente se polimeriza, en forma conocida, en un disolvente inerte el monómero de vinilo que contiene grupos hidroxilo bien sólo o en combinación con otros monómeros de vinilo, cuya proporción puede alcanzar hasta un 75% en peso.

10.

La solución de polímero obtenida se enfria a temperatura ambiente y bajo exclusión de humedad, pero en presencia de oxígeno del aire, se mezcla con el isocianato que lleva los grupos vinilo, no debiendo la cantidad molar del isocianato sobrepasar el contenido de grupos hidroxilo en el polímero.

15.

Como medida para el grado de la reacción entre los grupos hidroxilo y los compuestos de vinilo que contienen isocianato, puede servir la disminución de la absorción de isocianato a $2275-2250 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción (K-Makanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, Ind., San Francisco (1961) pág. 28). Generalmente ha terminado la reacción, también sin la adición de catalizadores, tales como aminas terciarias, en el plazo de pocos días. Aditivos de menos de un 1% de trietilamina pueden abreviar el tiempo de reacción sin embargo a algunas horas.

20.

25. Terminada la reacción se puede emplear el polímero que contiene grupos uretano, reticulable, para la obtención de capas copiatoras de muy alta calidad. Para ello se puede sensibilizar la solución con los fotoiniciadores usuales, tales como benzoina, éteres de benzoina, hidroximetilbenzoina o derivados de antraquinona, tales como antraquinonas sustituidas por halógeno o alquilo, en cantidades de 0,1 a 10%

30.

402246



en peso.

- Puede ser ventajoso, para mejorar la estabilidad al almacenamiento, agregar inhibidores térmicos, tales como derivados de fenol o de hidroquinona, o estabilizadores, tales como sales de cobre.
5. Asimismo pueden agregarse ulteriores disolventes, plastificantes, fluidificadores, colorantes u otros materiales de carga que, de por sí, en el margen espectral de la luz iniciadora de la fotopolimerización no absorban o lo menos posible, así como polímeros inertes. También puede ser conveniente agregar al agente de revestimiento ulteriores compuestos
 10. de vinilo mono- o polifuncionales. La solución se aplica por inmersión, pulverización, riego, laminación, centrifugación o cualquier otro procedimiento de aplicación usual sobre el soporte deseado, y se obtiene un revestimiento sólido, pero, sin embargo, aún soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, que bien directamente o también después de aplicar sobre otro portador de capa se puede reticular con ayuda de la luz u otra irradiación actínica mediante polimerización. Especialmente ventajosa es aquí la exclusión del oxígeno de la atmósfera
 15. inhibidor, que se puede mantener alejado mediante irradiación en vacío o bajo una atmósfera protectora de nitrógeno, preferentemente sin embargo mediante protección de la capa sensible a la luz mediante una
 20. lámina de material sintético transparente aplicada sobre ella. Después de la polimerización reticulante de las partes expuestas a la luz del revestimiento se pueden disolver las partes no expuestas con un disolvente orgánico y retirar mediante lavado. Disolventes adecuados para esto son, ante todo, aquellos que también se pueden emplear para la aplicación de la capa; además, prácticamente todos aquellos en los cuales se puede disolver el polímero sin reticular. Se pueden emplear aquí -
 25. los hidrocarburos clorados, los alcoholes superiores, los ésteres y los hidrocarburos aromáticos. Las partes reticuladas, insolubles, de la capa quedan adheridas sobre el portador y son resistentes a todos los so-
 - 30.



402246

luciones mordientes usuales, tales como ácido nítrico diluido y cloruros de cloruro férrico (III), así como a la precipitación de metal en los baños usuales.

- Portadores de capa adecuados son las láminas de petal de
5. cobre; aluminio, cinc, magnesio, acero y similares, además, papel, vidrio o láminas de productos polímeros, tales como ésteres de celulosa, acetato de polivinilo, alcanos de polifenilol, poliésteres, especialmente a base de polietilentereftalato, poliamidas, por ejemplo, nylon. Como base son además adecuados los materiales con estructura reticular,
10. tales como redes de metal. Seleccionando polímeros adecuados es además posible fabricar capas autoportantes. Las capas reticulables por la luz, según la presente invención, se pueden emplear para la formación de cuadros de relieve o moldes de impresión para impresión en huecograbado o plana. En especial para los procedimientos de impresión offset,
15. procedimientos de impresión por reticulación, placas de impresión litográficas o cualquier otro procedimiento de impresión que exigen una imagen en relieve, así como para los procedimientos de grabación. Importantes fines de aplicación de las capas de la presente invención son la fabricación de circuitos impresos, la fabricación de piezas moldeadas decapadas, la fabricación de piezas moldeadas según el procedimiento de electroformación y la fabricación de micro-circuitos.
- 20.

- La exposición de las capas preparadas según la presente invención se efectúa con las fuentes de luz usuales en la técnica de la reproducción, tales como lámparas de arco de carbón, lámparas de xenon,
25. lámparas de alta presión de mercurio que, convenientemente, además de luz visible suministran una proporción de luz ultravioleta especialmente eficaz para la polimerización.

- En lo anterior se trataron los polímeros que contienen grupos uretano, polimerizables, ante todo con respecto a su empleo para de
30. terminadas capas copadoras sensibles a la luz. Se entiende que los -



402246

polimeros según la presente invención también se pueden emplear para otros recubrimientos en los cuales es importante una ulterior reticulación. En general se pueden emplear también para lacas y revestimientos.

5. La reacción de reticulación no solo se puede iniciar por la luz; también se pueden emplear otros rayos energéticos, tales como rayos de electrones, rayos X y rayos gamma. Además, también es posible una iniciación de la reacción de reticulación mediante los iniciadores de polimerización usuales para las polimerizaciones de vinilo, tales como peróxidos orgánicos.

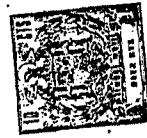
10. Por tanto, para tal aplicación ampliada tampoco vale la limitación necesaria en la reticulación iniciada fotoquímicamente con respecto a los materiales de carga; en principio se pueden emplear todos los pigmentos y aditivos usuales, por ejemplo, los utilizados en las lacas de poliéster-estireno insaturadas.

- 15.

Ejemplo 1

Preparación del polímero:

- En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad, dotado de agitador, refrigerador al reflujo y embudo goteador se calentaron al reflujo 400 cc de terc.butano bajo nitrógeno. En el plazo de 5 horas se goteó una mezcla de 288 g de metacrilato de oxipropilo, 150 g de metacrilato de metilo, 150 g de acrilato de metilo, 100 g de butanol terciario, así como 1,5 g de peróxido benzofílico. Terminado el goteo se agregaron otros 0,5 g de peróxido de benzoilo en butano terciario y la mezcla se mantuvo durante 4 horas bajo reflujo. Después de evaporar el butanol terciario, lo que en parte se efectuó en vacío, se liberó el polímero en el armario secador en vacío a 15 mm/50°C del restante disolvente. Se obtuvieron 580 g de una resina sólida, incolora, se disolvieron 480 g del polímero en un 30% en peso en cloruro metilénico y en el plazo de 30 minutos se mezcló a temperatura ambiente, bajo agi
- 20.
- 25.
- 30.



tación, con 194 g de metacrilato de isocianatoetilo. La mezcla se mantuvo durante otras 48 horas a temperatura ambiente.

Material sensible a la luz:

5. La solución arriba obtenida se sensibilizó con un 3% en peso, referido al polímero formador de película secado, de 3-clorometilanttraquinona y se coloreó mediante adición de 0,5 partes en peso de azul del Sudán. Con esta solución se recubrió por centrifugación una lámina de aluminio y se secó en la forma usual. Después de secar tiene la capa sensible a la luz un espesor de 28 a 30/u. A continuación se aplicó en
10. cima una lámina de polietileno de 30/u de espesor como protección contra el oxígeno que actúa como inhibidor de la polimerización.

Elaboración:

15. El material de arriba se expuso durante 4 minutos en un aparato de exposición a la luz, de la forma Chem-Cut, a través de una plantilla. Esta exposición corresponde aproximadamente a una exposición durante 2 minutos con una lámpara de arco de carbón (42 Volt., 30 Amp.) a una distancia de 45 cm. Después de retirar la lámina de cobertura se puede revelar la capa con una mezcla de éster acético y tricloroetileno. Se obtiene una imagen en relieve positiva, exacta, de la plantilla.

20. Ejemplo 2

Preparación del polímero:

25. Análogamente al ejemplo 1 se goteó en el plazo de 6 horas a 800 cc de metiletilcetona hirviendo bajo reflujo una mezcla de 95 g de metacrilato de oxipropilo, 100 g de metacrilato de metilo, 42,2 g de acrilato de butilo, 100 g de metiletilcetona y 3 g de dinitrilo de ácido azoisobutírico. Después de una ulterior adición de 1 g de dinitrilo de ácido azoisobutírico se volvió a calentar durante 5 horas bajo reflujo, 500 g de la solución polimera se concentraron, por separación por destilación del disolvente, a 260 g y a temperatura ambiente se mezcló bajo agitación en el plazo de 30 minutos con 45 g de metacrilato -
- 30.



de isocianatoetilo.

Material sensible a la luz:

Después de 48 horas a temperatura ambiente se sensibilizó la solución de polímero con 2,5% en peso de 2-terc.-butilantraquinona, referido al polímero formador de película secado. Con esta solución se recubrió una lámina de poliéster de 30/u de espesor y a continuación se traspasó sobre una lámina de cobre delgada a 120°C mediante un aparato de transferencia por laminación. El espesor de la capa del fotopolímero puro ascendió a 35/u.

10. Elaboración:

El material de arriba se expuso a través de una lámina de poliéster durante 4 minutos en un aparato de exposición Chem-Cut a través de una cuña de etapas de grises de 0,15.

Esta exposición corresponde aproximadamente a una exposición durante 2 minutos en una lámpara de arco de carbón (42 Volt., 30 Amp.) a una distancia de 45 cm. Después de retirar la lámina de cobertura se puede revelar la capa con una mezcla de éster acético e i-propanol. Se obtiene una imagen en relieve positiva, exacta, de 12 etapas de la plantilla.

20. Ejemplo 3

El polímero, que contiene grupos uretano, en solución de cloruro metilénico del ejemplo 1 se aplicó en un espesor de 150/u como capa sobre una superficie de metal y después de evaporar el disolvente se irradió debajo de un acelerador de electrones en atmósfera de N₂ - (Tipo: Instalación piloto ESTRÁ de las firmas Werner & Pfleiderer / BBC) con rayos de electrones de 5 Mrad con una energía de 320 keV y una intensidad de corriente de 40 mA. Después de este tratamiento se obtuvo una película insoluble, reticulada, que tampoco se esponjó después de tratar durante 1 minuto con acetato de etilo.

30. Ejemplo 4

402246



- La solución de polímero que contiene grupos uretano del ejemplo 2 se mezcló con un 2% en peso de peróxido benzoylico (referido al contenido en materia sólida). Un revestimiento de 200/u de espesor preparado con ella sobre una placa de cristal se cubrió después de evaporar el disolvente con una lámina de policarbonato de 30/u de espesor y se cocuró durante 10 minutos a 150°C. Se obtuvo un revestimiento duro, insoluble.
- 5.

Ejemplo 5

- Una muestra del material obtenido según el ejemplo 1 se expuso después de retirar la lámina de cobertura de polietileno durante 4 minutos en un aparato de exposición varias veces enjuagado con nitrógeno de la firma Chem-Cut. Como plantilla sirvió una cuña de etapas de grises de 0,15.
- 10.

- Después de revelar en una mezcla de éster acético y tricloroetileno se obtuvo una imagen en relieve positiva, exacta, de 10 etapas de la cuña de la plantilla.
- 15.

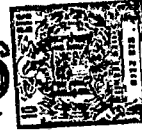
Ejemplo 6

- Una muestra del material obtenido según el ejemplo 2 se expuso durante 4 minutos en un aparato de exposición, varias veces enjuagado con nitrógeno, a través de una plantilla y a continuación se reveló con una mezcla de i-propanol y éster acético. La imagen en relieve positiva, exacta, resultante de la plantilla se pudo transferir después de secar mediante un aparato de transferencia de laminación, calentado a 120°, sobre una lámina de cobre-pertinax.
- 20.

25. Ejemplo 7

- 42,4% en peso de un poliéster saturado a base de ácido ftálico y trimetilolpropano con un índice ácido de 3 y un índice OH de 263 (viscosidad al 50% en peso en acetato de etilglicol: 850 cP) se disolvieron en 100 partes en peso de acetato de etilo, se mezcló con 0,5 partes en peso de trietilamina y bajo agitación se mezcló a temperatura -
- 30.

402246



ambiente con 31 partes en peso de metacrilato de isocianatoetilo. Después de 2 días a temperatura ambiente se elaboró la solución de poliéster, análogo al ejemplo 2, a una capa sensible a la luz y se expuso. Se obtuvo asimismo una imagen en relieve positiva, exacta.

5.

NOTA

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 30 de Abril de 1.971, bajo el número P 21 21 252.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la

10.

esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS ORGANICOS CONTENIENDO GRUPOS URETANO Y GRUPOS VINILO; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para la obtención de polímeros orgánicos conteniendo grupos uretano y grupos vinilo, que como mínimo contienen dos veces la agrupación de fórmula

20.

en la que R significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente metilo y n significa un número entero de 1 a 6; caracterizado porque se hacen reaccionar polímeros que contienen grupos hidroxilo de compuestos olefinicamente insaturados, con monómeros de vinilo que contienen grupos isocianato, en un disolvente inerte con relación a los grupos isocianato.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

30.

MCE

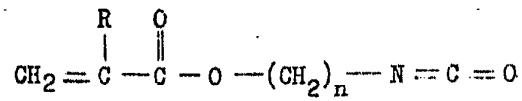
402246

- 15 -

14



porque como monómeros de vinilo que contienen grupos isocianato se hacen reaccionar compuestos de fórmula



en la que R significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y n representa un número entero de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4.

3.- Procedimiento para la obtención de polímeros orgánicos conteniendo grupos uretano y grupos vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

14 JUL 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Gasta Fernández

mte