



COBE

PATENTE DE INVENCION  
Ref. Le A 14 608-Sp.

413297

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TELOMEROS QUE CON-  
TIENEN GRUPOS ISOCIANATO.

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-  
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal -  
Alemana.

La presente invención se refiere a un nuevo  
procedimiento para la obtención de telómeros que con-  
tienen grupos isocianato, con un contenido fuertemen-  
te reducido en proporciones de homopolímero libre de  
NCO.



La obtención de los telómeros que llevan grupos iso  
cianato es en principio conocida (publicación de la solici-  
tud de patente alemana 1.720.747). Según la enseñanza de esta  
publicación alemana, poseen los poliisocianatos, en la poli-  
5 merización de compuestos olefínicamente insaturados, un efec-  
to trasmisor muy destacado. Los productos de reacción que -  
llevan grupos isocianatos son valiosos poliisocianatos, esta  
bles al almacenamiento.

En especial aquellos mono- ó poliisocianatos, que  
10 en la posición  $\alpha$  con relación al grupo NCO muestran aún áto-  
mos de hidrógeno especialmente alifáticamente enlazados, re-  
presentan transmisiones de cadena en las reacciones de poli-  
merización radicales de monómeros olefínicamente insaturados,  
iniciándose las nuevas cadenas que se forman por fracciones  
15 de transmisión del isocianato. Esto conduce a que se formen -  
moléculas que como grupos finales llevan las fracciones trans  
misoras del mono- ó poliisocianato. Los poliisocianatos em-  
pleados para la obtención de los productos del procedimiento  
se denominan por lo tanto, según la nomenclatura usual en la  
20 química de la telomerización, como telógenos y sus monómeros  
etilénicamente insaturados, como taxógenos.

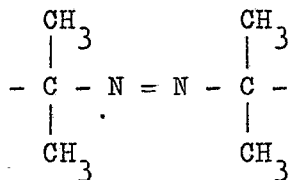
Como ha demostrado la experiencia en el transcurso  
de ulteriores investigaciones efectuadas a base de la ense-  
ñanza de la publicación de la solicitud de patente alemana -  
25 1.720.747, el efecto trasmisor de los distintos monómeros -  
etilénicamente insaturados es muy distinto. El cloruro de vi  
nilo posee un efecto trasmisor mas fuerte que el acetato de  
vinilo y éste, a su vez, un efecto trasmisor mayor que el -  
acrilonitrilo, el acrilato, el metacrilato. En el estireno y  
30 butadieno se registran efectos de transmisión muy reducidos.



5 Esto significa que, justamente al emplear los monómeros ó -  
bien mezclas de monómeros industrialmente de especial inte-  
rés, tales como, por ejemplo, estireno - acrilnitrilo, esti-  
reno y acrilato de butilo, metacrilato de metilo, butadieno  
ó isopreno para la realización de las reacciones de telomeri-  
zación con isocianatos, se forman unas proporciones relativa-  
mente altas de homo- y copolímeros libres de NCO, cuya pro-  
porción, además de los telómeros verdaderos que contienen -  
grupos NCO, resulta muy elevada (un 70 a 90 % en peso). Es -  
10 comprensible que tales telómeros en su transformación a la-  
cas, materiales espumados, materiales sintéticos, recubri-  
mientos, etc., según el procedimiento de poliadición de iso-  
cianato, dejen mucho que desear en sus propiedades de resis-  
tencia a los productos químicos, esponjamiento y valores me-  
cánicos, ya que los homopolímeros son solubles, emigran, se  
15 producen separaciones de fase y, por esta razón, resulta una  
estabilidad muy reducida a los disolventes de los revesti-  
mientos de laca y recubrimientos.

20 Mediante la presente invención se evitan amplia-  
mente estas desventajas.

Objeto de la invención es un procedimiento para la  
obtención de telómeros que contienen grupos isocianato por -  
telomerización de mezclas de mono- y/ó poliisocianatos orgá-  
nicos y monómeros etilénicamente insaturados en presencia de  
25 compuestos formadores de radicales así como, en caso dado, -  
irradiación rica en energía, que se caracteriza porque como  
formadores de radicales se emplean compuestos que muestran -  
como mínimo una vez la agrupación característica

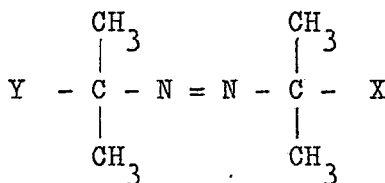


5

así como mínimo un grupo reactivo con relación con los grupos isocianato ó como mínimo un grupo isocianato.

Los formadores de radicales a emplear en el procedimiento de la presente invención son especialmente aquellos de fórmula general

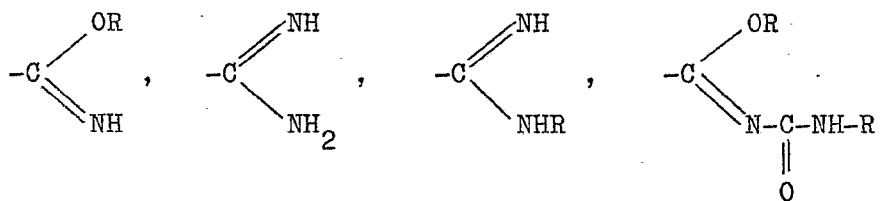
10



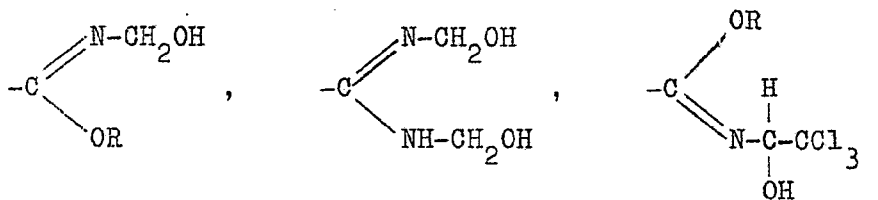
15

en la que X e Y significan distintos restos, preferentemente, sin embargo, restos iguales y

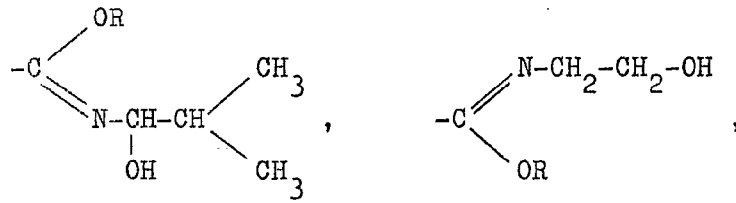
20



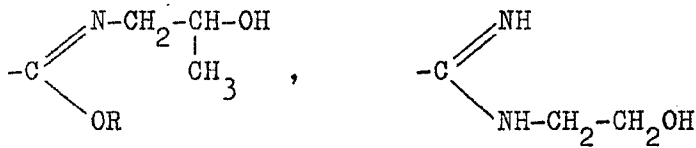
25



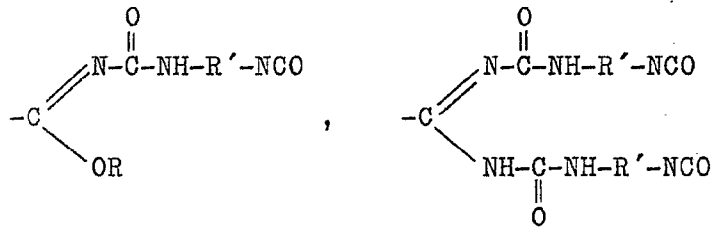
30



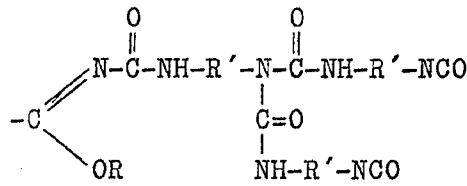
5



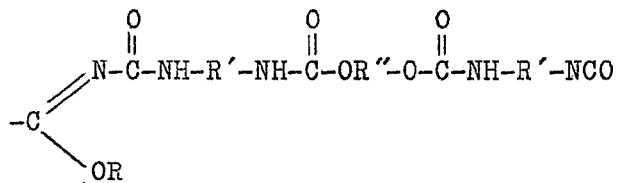
10



15



20

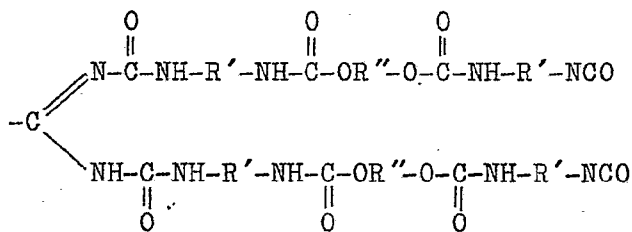


25

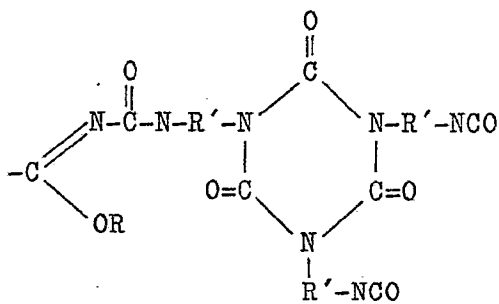
30



5



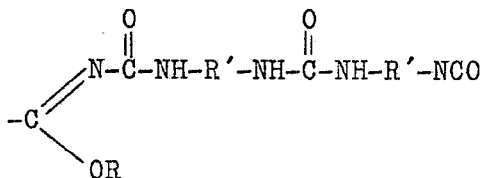
10



6

15

20



25

30

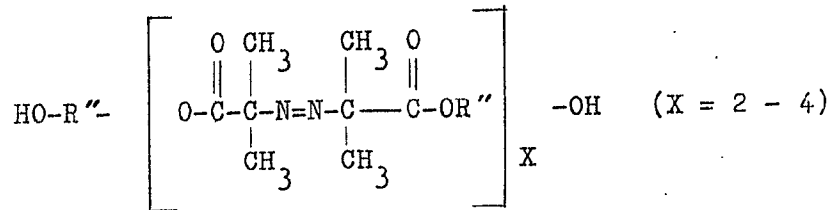
donde R significa un resto  $C_1-C_{18}$ , preferentemente  $C_1-C_4$  alquilo, en caso dado insaturado, un resto  $C_5-C_{10}$ , preferentemente  $C_5-C_6$  cicloalquilo, encaso dado insaturado, un resto  $C_7-C_{10}$ -aralquilo ó un resto  $C_6-C_{18}$ , preferentemente  $C_6-C_{10}$ -arilo, R' significa un resto hidrocarburo bivalente de un diisocianato alifático, cicloalifático, aralifático, aromático, con 4 a 30, preferentemente 6 a 14 átomos de carbono y R'' significa un resto hidrocarburo bivalente, alifático, cicloalifático, aralifático, conteniendo, en caso dado, oxígeno, nitrógeno ó azufre como heteroátomos, de un diol -



con 2 - 18, preferentemente 2 - 10 átomos de carbono.

Formadores de radicales, a emplear en el procedimiento de la presente invención, son, además, los compuestos de fórmula

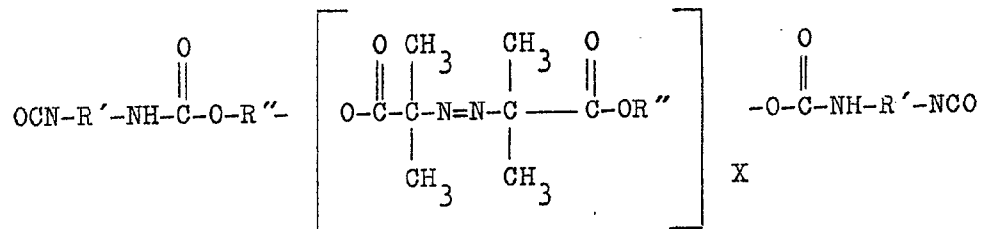
5



10

y/ó

15

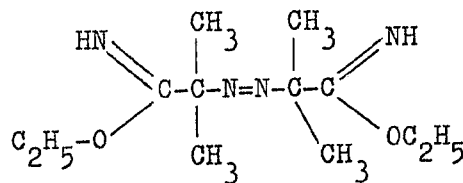


donde R' y R'' tienen el significado ya mencionado y X significa un número de 2 a 4.

20

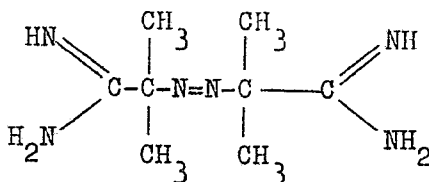
Formadores de radicales preferentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención son los azoiminoéteres de fórmula

25



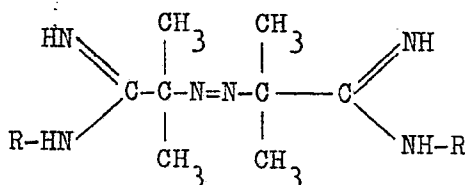
ó los correspondientes metil-, propil-, butil-, isobutil-éteres, además las azoamidinas de fórmula

30



5

6



10

(R = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)

15

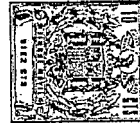
20

25

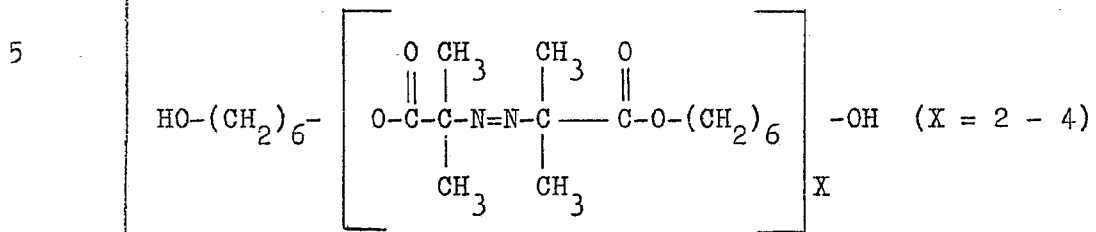
30

Estos azoiminoéteres ó bien azoamidinas, adecuadas preferentemente como formadores de radicales para el procedimiento de la presente invención, se pueden emplear bien como tales ó, en una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento según la presente invención, en forma de sus productos de reacción con diisocianato en exceso y especialmente tri- y tetraisocianato. Por la modificación de los azoiminoéteres ó bien azoamidinas con diisocianatos, ó bien preferentemente con tri- ó tetraisocianatos, se forman los correspondientes formadores de radicales que llevan los grupos isocianato libres correspondientes. Así se obtienen, por ejemplo, por reacción con 2 moles de tri-(isocianatohexil)-biuret ó 2 moles de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metil-ciclohexano con un mol de tales azoiminoéteres formadores de radicales NCO-funcionales de solubilidad especialmente buena en poliisocianatos ó en monómeros de vinilo ó en disolventes indiferentes que, por ejemplo, muestran la siguien

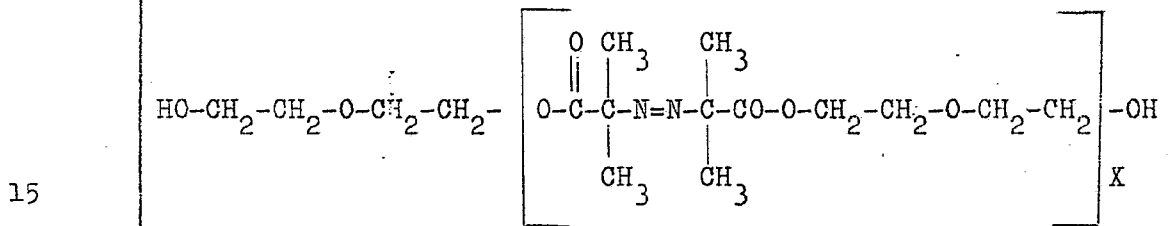




Formadores de radicales a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención son también los azohexandiolésteres ó azodiglicolésteres de fórmulas



10 ó bien

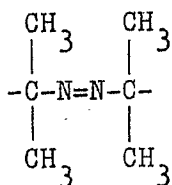


( X = 2 - 4 )

20 así como los productos de poliadición de diisocianato con 2 a 10 restos azóicos, obtenibles en forma sencilla a temperaturas mas elevadas bajo condiciones benignas sin disociación de nitrógeno, por ejemplo, por catálisis de estaño-II.

25 La amplia posibilidad de variación con respecto a los formadores de radicales a emplear en el procedimiento de la presente invención no está limitada por los ejemplos arriba mencionados. En principio se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención, como formadores de radicales, compuestos arbitrarios que en su molécula contengan como mínimo una vez la agrupación característica

30



5

y además, como mínimo, un grupo, preferentemente 2 a 4 grupos reactivos con grupos isocianato, preferentemente grupos hidroxilo, amino y/o imino, como mínimo uno, preferentemente 2 a 6 grupos isocianato. La característica común de tales formadores de radicales es su capacidad - en el caso de los compuestos que llevan grupos reactivos con relación a los grupos isocianato una vez efectuada la reacción con poliisocianato en exceso - de transformarse por descomposición del enlace -N=N-, bajo eliminación de nitrógeno, en radicales que llevan grupos isocianato. Esta capacidad conduce a la especial ventaja de que en la telomerización según la presente invención, bajo el empleo de estos formadores de radicales, casi no se forman homopolímeros libres de grupos isocianato. Los telómeros que se forman en el procedimiento de la presente invención muestran, por lo tanto, una mayor funcionalidad NCO y están totalmente libres de productos secundarios fisiológicamente perjudiciales, tal y como se presentan, por ejemplo, al emplear azo-di-isobutironitrilo según

25

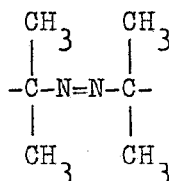


30

por recombinación de los radicales que se forman. Por la re-



combinación de los radicales formados de los formadores de -  
radicales, a emplear según la presente invención, se forman -  
por el contrario compuestos que llevan grupos NCO de difícil  
volaticidad que participan en la ulterior aplicación de los  
5 productos del procedimiento en la obtención de materiales -  
sintéticos de poliuretano en el proceso de poliadición y que  
finalmente se presentan en forma químicamente fijada en el -  
material sintético de poliuretano formado. Al emplear com-  
puestos que contienen repetidas veces la agrupación caracte-  
rística

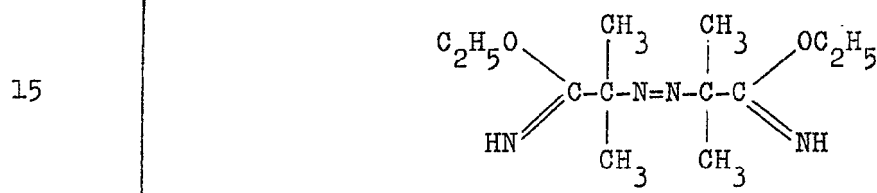


pero que en la posición final solamente llevan grupos reac-  
tivos con relación a los grupos isocianato ó bien grupos iso-  
cianato, tal como por ejemplo los ésteres de azohexandiol ó  
20 azodiglicol arriba mencionados, ó bien sus productos de poli-  
adición de diisocianato, se forman en el procedimiento de la  
presente invención, además de radicales que llevan grupos -  
isocianatos, también bis-radicales libres de grupos isociana-  
to mediante cuya recombinación tampoco se pueden formar com-  
25 puestos fisiológicamente perjudiciales de la clase del dini-  
trilo del ácido tetrametilsuccínico arriba mencionado.

En el procedimiento de la presente invención se ha  
cen reaccionar monómeros olefinicamente insaturados en mez-  
cla con mono- ó poliisocianatos de las mas distintas clases,  
30 preferentemente de aquellos que en la posición  $\alpha$  con rela-



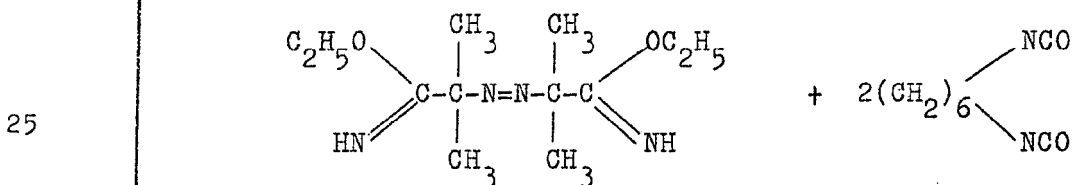
ción al grupo NCO llevan como mínimo un átomo de hidrógeno, preferentemente alifáticamente enlazado, en presencia de los formadores de radicales antes mencionados y en caso dado -  
5 irradiación rica en energía a temperaturas entre -20°C y -200°C, preferentemente 40°C a 150°C, sirviendo los isocianatos, empleados principalmente a través de sus átomos α-carbono manteniendo totalmente intactos los grupos NCO, para la formación de grupos finales de las moléculas de polímero. En el caso de emplear hexametilendiisocianato como telógeno y -  
10 como disolvente se obtiene, por ejemplo, la cadena de reacción siguiente, representada esquemáticamente, bajo empleo del azoiminoéter de la constitución



como formador de radical:

20

1.- Modificación del catalizador.



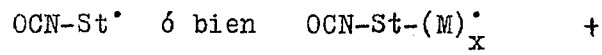
30



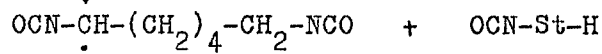
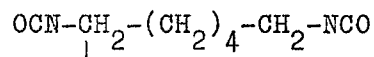


3.- Formador de radicales y reacción de iniciación en el telógeno.

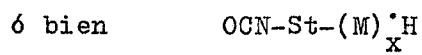
5



10

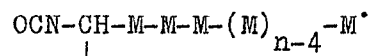
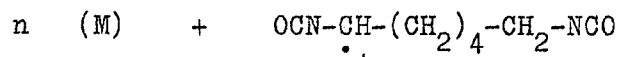


15

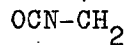
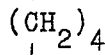


4.- Reacción de crecimiento.

20

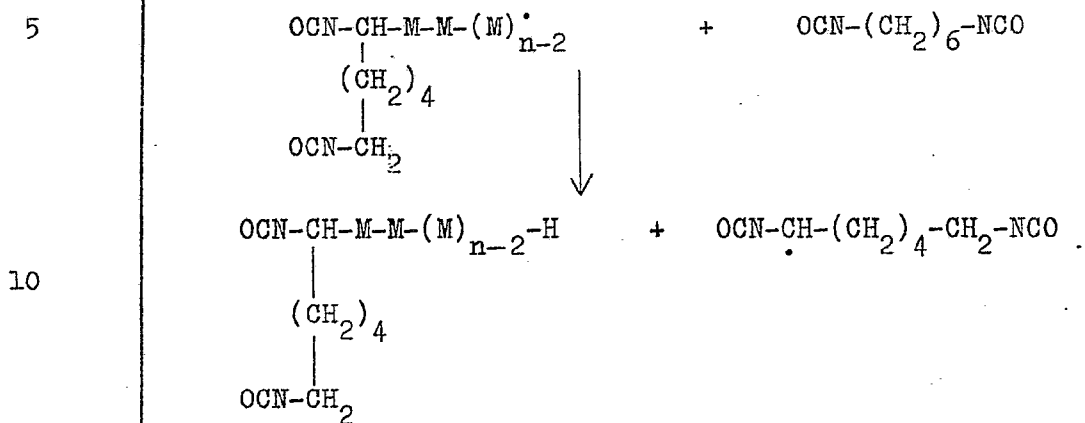


25



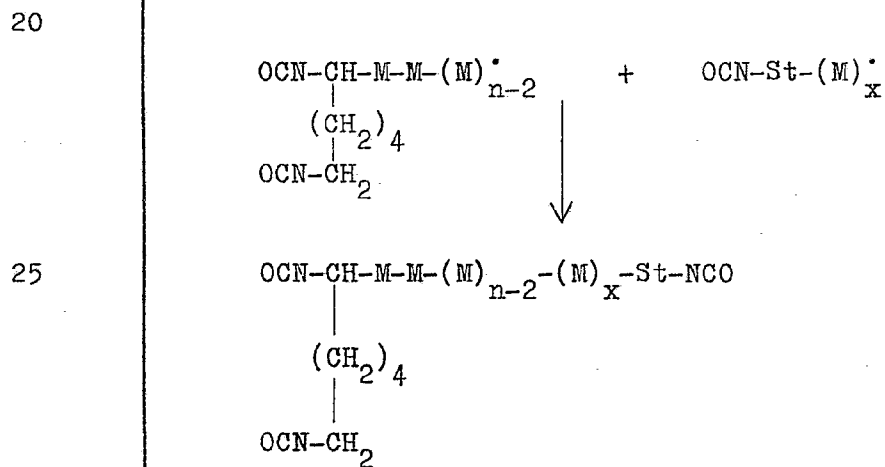


5.- Interrupción de cadena y nueva formación de la fracción transmisora iniciadora de la nueva cadena.



15

6.- Interrupción de cadena bajo aumento de la funcionalidad NCO por recombinación de los radicales de telómero con  
OCN-St-(M)<sub>x</sub><sup>•</sup> ó bien OCN-St<sup>•</sup>





Como el hexametildendiisocianato posee 2 grupos  $\text{CH}_2$  equivalentes en la posición  $\alpha$  con relación a los grupos  $\text{NCO}$  es posible el desarrollo de 2 ramas laterales polímeras en el sentido de la reacción de cadena indicada y solamente una función de la concentración del telógeno, taxógeno y de los radicales de iniciación.

En su mecanismo, la telomerización es idéntica a la polimerización de injerto. Si el monómero del vinilo (taxógeno)  $M$  se polimeriza en presencia de grandes cantidades de poliisocianato con efecto transmisor de cadena, se forman telómeros con grupos  $\text{NCO}$ . Conforme a la definición de las macromoléculas de Staudinger se pueden denominar los productos con pesos moleculares medios superiores a 10.000 como polímeros de injerto, aquellos con pesos moleculares más bajos como telómeros. Por regla general se encuentran los productos del procedimiento de la presente invención en su peso molecular medio, osmóticamente determinable, por debajo de 10.000.

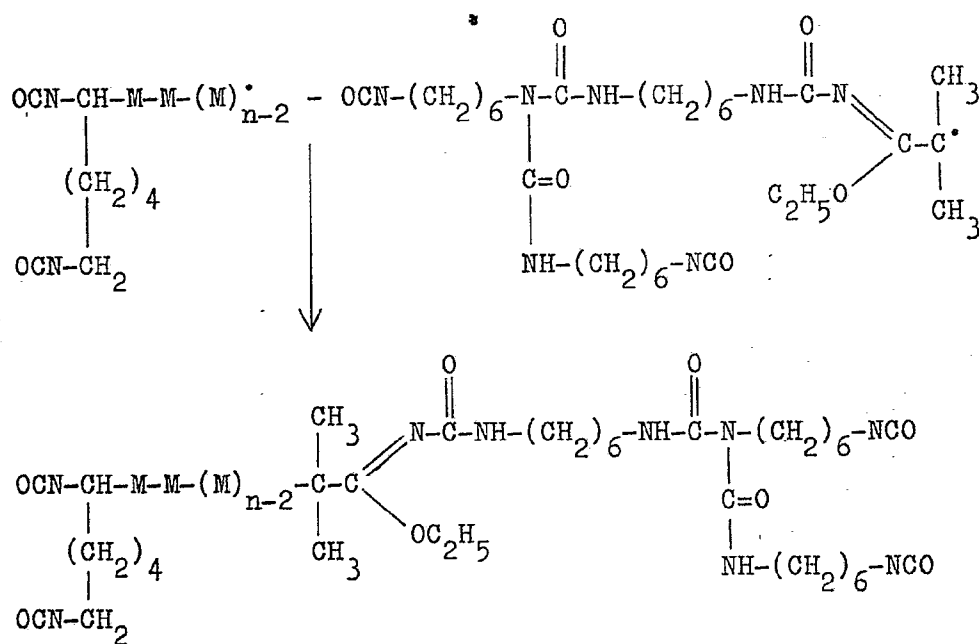
La denominación de los productos del procedimiento como "telómeros" se justifica a base de la demostración analítica de los grupos  $\text{NCO}$  en los productos del procedimiento purificados y la fácil transformación de los productos del procedimiento en productos de poliadición, por ejemplo, con poliaminas ó compuestos hidroxílicos polifuncionales, además de los datos espectroscópicos infrarrojos y la resonancia nuclear. Según esto se transforman, por ejemplo, los grupos  $\text{NCO}$  en el átomo de carbono primario del telógeno, total ó parcialmente, en grupos  $\text{NCO}$  que, una vez efectuada la telomerización, se encuentran en el átomo de carbono secundario ó bien terciario.

Si se consideran todos los procesos primarios y se



cundarios que se desarrollan en la telomerización ó bien -  
 reacción de injerto, se obtienen, mediante el procedimiento  
 de la presente invención, las siguientes ventajas en compara  
 ción con el actual estado de la técnica reflejado en la pu  
 blicación de la solicitud de patente alemana 1.720.747 y en  
 la patente US 3.422.164:

- 1) Se forman telómeros de NCO considerablemente mas unitarios,  
 es decir, queda fuertemente inhibida la formación de propor  
 ciones de homopolímero que no contienen grupos NCO.
- 2) Por recombinación de los radicales iniciadores no se for  
 man sustancias fisiológicamente perjudiciales, tales como di  
 nitrilo de ácido succínico.
- 3) La funcionalidad NCO de los telómeros está aumentada, ya  
 que las reacciones de interrupción de cadena de los radica  
 les de polímero de telómero se desarrollan con los radicales  
 iniciadores que contienen los grupos NCO según el siguiente  
 esquema:







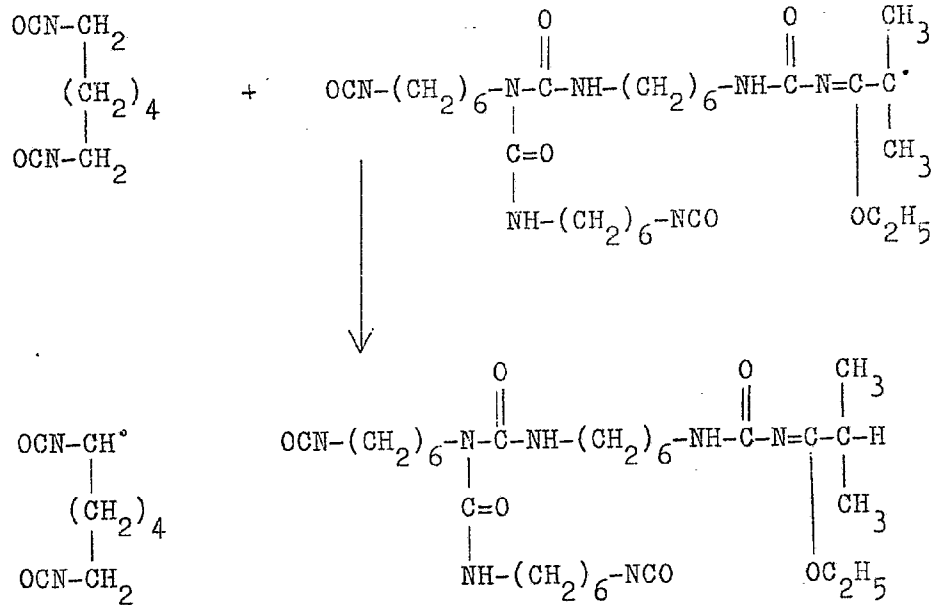
grupos NCO, se aumenta tanto la cantidad de polímero introducida en el telómero como también, por primera vez, en comparación con todos los formadores de radicales conocidos en la técnica, se dota el grupo final del telómero de esta manera con grupos NCO.

5

5) El procedimiento según la presente invención no suministra en la telomerización por primera vez en la transmisión de cadenas de radicales bajo abstracción de átomos de hidrógeno, por ejemplo, de los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos en posición  $\alpha$ , compuestos indiferentes en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato sin algunos poliisocianatos incorporables tal y como se representa en el cuadro de fórmulas a continuación

10

15



20

25

30



5 6) El procedimiento de la presente invención se puede reali-  
zar, como se aprecia de los hallazgos del ejemplo comparati-  
vo 14, también con poliisocianatos aromáticos que, por ejem-  
plo, llevan los tolulendiisocianatos industrialmente impor-  
tantes que no contienen ningún átomo de hidrógeno en posi-  
ción  $\alpha$  alifáticamente enlazado, sin la formación de propor-  
ciones dignas de mención de homopolímeros libres de grupos  
NCO. Es imaginable que los formadores de radicales a emplear  
en el procedimiento de la presente invención, por razones del  
10 impedimento estérico, tengan una tendencia a una recombi-  
ción mas reducida que los formadores de radicales clásico, -  
descritos, por ejemplo, en la publicación de solicitud de pa-  
tente 1.720.747 y que por esta razón tampoco tomen parte en  
la telomerización en los grupos de hidrocarburo alifáticos -  
15 que se encuentran en posición  $\alpha$  con relación al grupo isocia-  
nato, tal como por ejemplo el grupo metilo del tolulien di-  
isocianato.

Del rendimiento de injerto, es decir, la propor-  
ción del monómero de vinilo enlazado en forma de copolímero  
20 de injerto con relación a la totalidad de los monómeros poli-  
merizados depende, ante todo, de la capacidad de la base de  
injerto de transmitir cadenas de radicales, así como de la -  
proporción de las constantes de transmisión de la base de in-  
jerto y del disolvente. La ejecución del procedimiento de la  
25 presente invención se desarrolla muy sencillamente y se pue-  
de efectuar, por ejemplo, sin presión alguna, bajo presión -  
mas reducida ó bajo presión mas elevada.

El procedimiento de la presente invención se puede  
realizar tanto en presencia, como también bajo ausencia, de  
30 disolventes indiferentes con relación a los participantes en



la reacción. Como ya se ha mencionado, la temperatura de -  
reacción se encuentra en el procedimiento de la presente in-  
vención por lo general entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  
entre  $40^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . El procedimiento de la presente inven-  
5 ción se realiza por lo general a presiones de 0,1 a 300 at-  
mósferas, preferentemente de 1 a 80 atmósferas. Las propor-  
ciones molares a emplear entre telógeno y taxógeno no son -  
críticas y pueden oscilar entre amplios límites. Por lo gene-  
ral se encuentran las proporciones molares entre telógeno y  
10 taxógeno en 8 : 1 a 1:100, preferentemente 3 : 1 a 1 : 30.

En una forma de ejecución preferente del procedi-  
miento de la presente invención para la obtención de telóme-  
ros de peso molecular relativamente bajo (pesos moleculares  
entre 1.000 - 4.000) se reúnen los mono- y/ó poliisociana-  
15 tos, bajo ausencia de disolventes, con los monómeros polime-  
rizables atilénicamente insaturados, conteniendo estos últi-  
mos disueltos los formadores de radicales que contienen los  
grupos NCO. La reacción de telomerización se realiza aquí em-  
pleando un exceso del telógeno (1,2 - 8 moles, preferentemen-  
20 te 2 - 5 moles de telógeno por mol de taxógeno) de manera -  
que al terminar la telomerización se encuentra aún una canti-  
dad considerable de telógeno sin reaccionar que contiene di-  
sueltos los productos del procedimiento. De esta manera es -  
posible obtener mono- ó poliisocianatos totalmente sin reti-  
25 cular, fácilmente solubles, que, comodamente en el evapora-  
dor de capa delgada, pero también por extracción con disol-  
ventes orgánicos, así como por cromatografía de columna, se  
pueden liberar de los isocianatos que no han tomado parte en  
la telomerización. En muchos casos se emplean sin embargo, -  
30 las soluciones de los telómeros en telógenos en exceso venta



5 josamente sin separación previa como componente isocianato  
en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano. Si  
en los productos de la presente invención se desea la forma-  
ción de telómeros de mayor ó de alto peso molecular, conte-  
niendo grupos NCO, ó bien de polímeros de injerto, entonces  
se debe reducir la concentración del telógeno, por ejemplo,  
empleándose entonces sólomente un 0,2 - 1 mol de telógeno -  
por 20 moles de taxógeno. Aquí es ventajoso efectuar la reac-  
ción en disolventes indiferentes tales como benceno, tolueno,  
10 clorobenceno, ó diclorobenceno, benzonitrilo ó nitrobenceno.  
Según las propiedades deseadas en los productos del procedi-  
miento son posibles todas las proporciones cuantitativas ar-  
bitrarias entre telógeno y taxógeno dentro de las proporcio-  
nes extremas mencionadas.

15 Una forma especialmente ventajosa para la realiza-  
ción del procedimiento de la presente invención consiste en  
hacer reaccionar los formadores de radicales incorporables,  
en solución al 5 a 10 % en los isocianatos, mezclar estas so-  
luciones con monómero de vinilo, con lo que los isocianatos  
secan adicionalmente a los monómeros de vinilo, e injertar -  
20 estas soluciones en el telógeno en exceso, previamente calen-  
tado (= poliisocianato), trabajándose preferentemente bajo -  
atmósfera de gas inerte.

Otra forma de ejecución del procedimiento de la -  
25 presente invención permite aumentar tanto la funcionalidad -  
NCO de los telómeros como también dotar proporciones de homo-  
polímero libres de NCO en mayor escala con grupos NCO. Esto  
se logra, en la realización de la telomerización, mediante -  
el empleo simultáneo de pequeñas proporciones de comonómeros  
30 que contienen grupos funcionales, tales como, por ejemplo, -



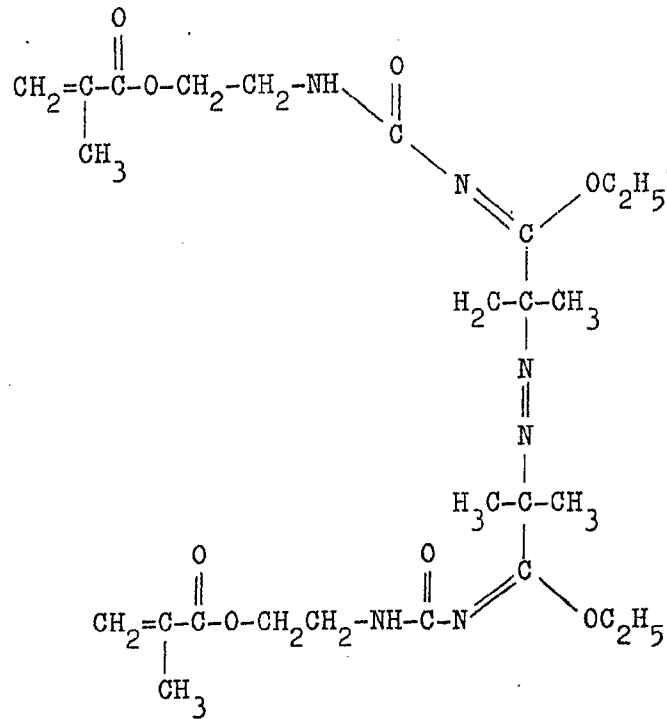
monómeros de vinilo que contienen grupos NCO, hidroxilo, - amida, N-metilolalquiléter ó grupos ácidos.

De esta manera se obtienen telómeros con funciona-  
lidad NCO mas elevada, ya que los grupos funcionales antes  
5 mencionados reaccionan con el isocianato-telógeno presente -  
en gran exceso formándose, por ejemplo, por cada grupo OH, -  
NH<sub>2</sub>, COOH- etc. incorporado, un derivado isocianato con gru-  
po NCO libre. En esta variante del procedimiento es digno de  
apreciación que se logra la obtención de poliisocianato-teló-  
10 meros de alta funcionalidad que son fácilmente solubles y ex-  
celentemente fluidos en el evaporador de capa delgada, de ma-  
nera que se pueden liberar sin reticulación de los telógenos  
monómeros. En principio se pueden emplear para ello también  
poliisocianatos insaturados, tales como, por ejemplo,  $\beta$ -iso-  
15 cianatoetilmacrilato, isocianato de vinilo, diisocianatos  
conteniendo grupos éster, tales como éster de ácido bis-(iso-  
cianatoetilo)-fumárico, éster de ácido bis-( $\beta$ -isocianatopro-  
pil)-glutacóico, y los correspondientes diisocianatos del -  
ácido itacóico.

Una variante interesante del procedimiento de la -  
20 presente invención, se logra, además, empleando en la polime-  
rización estos isocianatos insaturados como formadores de ra-  
dicales azóicos que contienen grupos insaturados, por ejem-  
plo, como formadores de radicales de fórmula

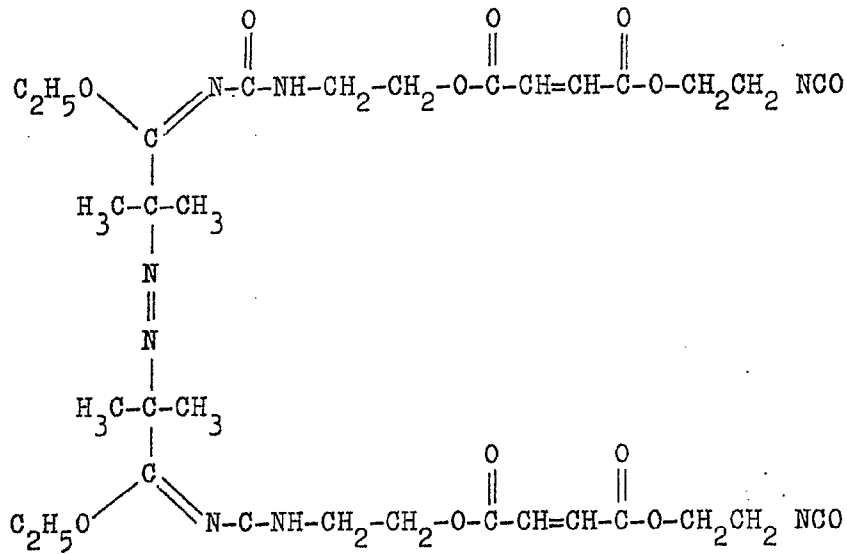


5  
10  
15



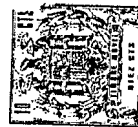
ó como formadores de radicales que contienen grupos insaturados y adicionalmente grupos NCO, por ejemplo, de la constitución

20  
25  
30





En muchos casos, en los cuales, teniendo en consideración su ulterior utilización, no es necesario retirar los isocianatos monómeros, se puede realizar el procedimiento de la presente invención ventajosamente con poliisocianatos modificados que se encuentran en estado de formación, tales como, por ejemplo, biuret poliisocianatos, isocianurato-poliisocianatos ó poliisocianatos que llevan grupos uretano. Así se puede copular, por ejemplo, la obtención de N,N',N''-tris-(isocianatohexil)-biuret y otros biuret poliisocianatos de hexametilendiisocianatos ó bien de otros poliisocianatos y agua, ó bien tertbutanol, ó también por reacción de poliisocianatos con poliamidas adecuadas, ó bien la obtención de productos de adición de por ejemplo, 3 moles de un diisocianato y 1 mol de un triol, ó también la polimerización de poliisocianatos no modificados a isocianurato-poliisocianatos, con la obtención según la presente invención de telómeros - efectuándose la reacción de modificación y la reacción de telomerización en una sola etapa. Para el procedimiento de la presente invención son en principio adecuados todos los mono- y/ó poliisocianatos arbitrarios pudiéndose, en el caso de emplear poliisocianatos modificados, por ejemplo, de la clase mencionada, efectuar la modificación como ya se ha señalado en situ ó también antes de la reacción de telomerización según la presente invención propiamente dicho. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención mono- y/ó poliisocianatos que lleven, en la posición  $\alpha$  con relación al grupo NCO, átomos de hidrógeno alifáticamente enlazados. Tales poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos muestran además, al igual que los productos de injerto obtenidos de ellos, la ventaja de una mayor estabili



dad a la luz en comparación con los poliisocianatos aromáticos.

Ejemplos de tales mono- ó poliisocianatos son metoximetilisocianato, metilisocianato, etilisocianato, propilisocianato, butilisocianato, alilisocianato, ciclohexilisocianato, estearilisocianato, bencilisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,2-diisocianato-ciclobutano, díciclohexil-4,4'-diisocianato, díciclohexil-metano-4,4'-diisocianato, p- y m-xililendiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforón-diisocianato).

Además, entran en consideración los triisocianatos, tales como, por ejemplo, biuret-triisocianatos que se pueden obtener de los mencionados diisocianatos, por ejemplo, según la patente alemana 1.101.394, así como los productos de adición de los mencionados diisocianatos con polioles trifuncionales de bajo peso molecular, por ejemplo, los productos de adición de 3 moles de los mencionados diisocianatos con un mol de trimetilolpropano, glicerina, aminoetanol, dietanolamina, trietanolamina, 3-amino-propanol-(1) ó N-ciclohexil-trimetilendiamina ó los productos de adición de 2 moles de los mencionados diisocianatos con 1 mol de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina, 2-metilaminoetanol, 2-etoxipropilamina, ciclohexilamina, 2-hidroxietilciclohexilamina ó 1-ciclohexilaminopropanol-(2).

También son adecuados los polímeros y los copolímeros de los diisocianatos antes mencionados con diisocianatos aromáticos, por ejemplo, aquellos que contienen aproxima



damente un 40 % de 1,6-hexametilendiisocianato y aproximadamente un 60 % de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato, es decir, los poliisocianatos con, en caso dado, varios anillos de isocianurato,

5                   También son adecuados como telógenos los poliisocianatos tal y como se pueden obtener según la publicación de la solicitud de patente alemana 1.720.711. Como productos de partida según la presente invención entran también en consideración los poliisocianatos de mayor peso molecular (NCO-prepolímeros), por ejemplo, aquellos que se obtienen en forma en sí conocida según el procedimiento de poliadición de diisocianato, por ejemplo, de poliésteres que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino, poliéteres, politioéteres, policarbonatos, poliacetales, polisiloxanos, etc. y poliisocianatos en exceso y que, por lo general, muestran un peso molecular de aproximadamente 500 - 5.000. El procedimiento de la presente invención no está limitado a los mono- ó poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos ó aralifáticos mencionados, sino que sorprendentemente también se pueden emplear con ventaja con poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y sus mezclas industriales, p-fenilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, toluilendiisocianatos etilados, triisopropilbencenodiisocianatos, 4,4'-diisociantodifenilmetano e isómeros, 1,5-naftilendiisocianato, trifenilmetano-4',4''-triisocianato, así como sus productos de modificación, por ejemplo de la clase arriba descrita. También se pueden hacer reaccionar en el procedimiento de la presente invención uret-diendiisocianatos, poliisocianatos ocultos, que bajo calor y en el transcurso de la telomerozación liberan sus grupos isocianato, así como -

10

15

20

25

30



los poliisocianatos aromáticos trimerizados con varios anillos de isocianurato, especialmente con estireno ó ésteres de acrilnitrilo en buenos rendimientos.

5 Al emplear monoisocianatos en el procedimiento de la presente invención se obtienen telómeros con un grupo NCO que son ventajosamente adecuados para la obtención de plásticos, estabilizadores y auxiliares textiles.

10 En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear fundamentalmente todos los monómeros etilénicamente insaturados ó bien las mezclas compuestas de los mismos.

Como ejemplo sea mencionado:

15 etileno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilnitrilo, viniltolueno,  $\alpha$ -metil estireno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno, butadieno, isopreno, metilvinilcetona, metilisopropenilcetona, N-vinil pirrolidona, metilvinilsulfona. Tienen especial preferencia  
20 el acrilato de  $C_1-C_4$ -alquilo, cloruro de vinilo, estireno, clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno y éster de vinilo de los ácidos  $C_1-C_4$ -carboxílicos.

25 Mezclas especialmente adecuadas son, por ejemplo: estireno/acrilato de metilo, estireno/acrilato de butilo, estireno/metacrilato de metilo, estireno/acrilnitrilo, acrilato de metilo/estireno, etileno/acetato de vinilo, cloruro de vinilo/acetato de vinilo, acrilato de metilo/2-clorobutadieno, estireno/anhídrido y éster/maléico, ó también las mezclas ternarias de comonómeros tales como, por ejemplo, estireno-  
30 reno-metacrilato de metilo-cloruro de vinilideno, estireno-



acrilnitrilo-cloruro de vinilideno, estireno-metacrilato de metilo-acrilnitrilo.

5                   Según una forma de ejecución especial del procedi-  
miento de la presente invención se pueden incorporar, como  
ya se ha indicado, proporciones de un 1 - 15, preferentemen-  
te de 3 - 10 moles - % de tales monómeros olefinicamente in-  
saturados en los telómeros, que poseen grupos reaccionables,  
preferentemente grupos OH, NH<sub>2</sub>, COOH, NCO ó epoxi. La incor-  
poración de isocianato de vinilo, metacrilato - isocianato,  
10 alilisocianato, aumenta por ejemplo, la funcionalidad NCO de  
los productos del procedimiento.

15                   Monómeros copolimerizables con grupos OH ó COOH -  
son, por ejemplo, los metacrilatos de ( $\beta$ -hidroxietilo), me-  
tacrilato de ( $\beta$ -hidroxipropilo), acrilato de ( $\beta$ -hidroxipro-  
pilo), ácido acrílico; acrilamida ó metacrilamida. Los gru-  
pos OH, NH<sub>2</sub> ó COOH se copolimerizan sorprendentemente, por -  
el gran exceso de los poliisocianatos empleados como telóge-  
nos, inmediatamente bajo formación de los derivados de iso-  
cianatos sin reticular. Además es posible, por ejemplo, em-  
20 plear al mismo tiempo una cierta cantidad, por regla general  
como máximo hasta 15 moles-% de acrilamida- ó bien metacri-  
lamida-N-metilolmetiléter, ó también los productos de reac-  
ción de metoximetilisocianato con  $\beta$ -hidroxialquilacrilatos  
ó bien -metacrilatos. Al emplear tales isocianatos alifáti-  
25 cos, aralifáticos y cicloalifáticos, cuyos grupos NCO son re-  
lativamente indiferentes con relación a las bases terciarias,  
se pueden emplear al mismo tiempo también monómeros que con-  
tengan grupos básicos tales como N-(3-dimetilamino-propil)-  
acrilamida ó N,N-dimetilhidracida de ácido metacrílico. Tam-  
30 bién se pueden emplear al mismo tiempo los monómeros polime-



rizables que contienen grupos epoxi, tales como, por ejemplo, los ésteres de glicidilo del ácido acrílico y metacrílico.

5 Para la realización de la reacción de telomerización según la invención se pueden emplear, adicionalmente a los nuevos formadores de radicales, naturalmente también los formadores de radicales usuales y/ó calor y/ó irradiación rica en energía. Por ejemplo, se puede telomerizar adicionalmente presencia de compuestos de nitrógenos orgánicos que -  
10 tienden a la descomposición de radicales, por ejemplo,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azoisobutirodinitrilo,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azoisobutirato de dimetilo,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azo-( $\alpha$ ,  $\gamma$ -dimetil)-valerianodinitrilo. Pero también se pueden emplear peróxidos acíclicos, tales como peróxido -benzoílico, peróxido lauroílico, hidroperóxidos alquílicos, tales como hidroperóxido terc.-butílico, hidroperóxido cumó-  
15 lico, peróxido 1,1'-dihidroxi-diciclohexílico, cuando se puede tolerar una cierta decoloración en los productos finales.

Los formadores de radicales se emplean por regla general en cantidades entre un 0,05 a 6 % en peso, preferentemente, sin embargo en cantidades de un 0,5 a 2,5 % en peso,  
20 calculado sobre la cantidad de monómeros.

Los monómeros, tales como el estireno, que por calor y/ó luz y/ó radiación rica en energía polimerizan fácilmente, reaccionan también según la presente invención en presencia de los nuevos formadores de radicales en grandes rendimientos. Los monómeros gaseosos tales como cloruro de vinilo,  
25 etileno ó butadieno se hacen reaccionar con los telógenos, por regla general bajo presión, empleándose presiones entre 50 a 300 atmósferas.

En la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear, en caso dado, adicionalmente  
30



a los formadores de radicales, luz ultravioleta en combinación con fotos sensibilizadores, tales como sales de cerio-(IV), uranilacetilo, derivados de benzoína, cetona de Michlers. En este procedimiento combinado se pueden lograr aumentos en el rendimiento de hasta un 15 %.

5

Los poliisocianatos de fácil solubilidad, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, son de excelente estabilidad al almacenamiento. Muestran por regla general pesos moleculares de 500 - 60.000, preferentemente pesos moleculares medios de 1.000 - 8.000. Los productos del procedimiento se pueden emplear en todas las reacciones de adición y poliadición conocidas, así, por ejemplo, para la obtención de lacas y recubrimientos de poliuretano ó bien poliúrea. Son excelentes aglutinantes, por ejemplo, para vidrio combinado y así mismo son adecuados para la obtención de materiales espumados y materiales sintéticos de toda clase. En especial sirven los productos del presente procedimiento, a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos y acrilatos, ó bien metacrilatos, para la obtención de lacas de máxima solidez a la luz y estabilidad del color bajo calor.

10

15

20

Entre el gran número de compuestos olefínicamente insaturados que se pueden emplear para la telomerización sean aquí mencionados, preferentemente sólo aquellos que han demostrado ser especialmente adecuados para la obtención de materias primas para lacas:

25

Los ésteres del ácido acrílico y metacrílico tales como el metil-, etil-, y butil- acrilato y metilmetacrilato, acetato de vinilo, estireno y acrilnitrilo. Grandes rendimientos de injerto se obtienen con cloruro de vinilo y cloruro de vini-

30



lidenos, pero estos monómeros sólo son adecuados para campos de empleo especiales, tales como, por ejemplo, la protección contra la inflamabilidad de las resinas de lacas a emplear. La selección de los distintos monómeros se determina por regla general por las propiedades del isocianato y las propiedades del producto de reacción deseadas para su técnica de aplicación. La telomerización ofrece la posibilidad de ajustar en forma dirigida, con ayuda de los monómeros de vinilo, la dureza y elasticidad del poliisocianato. El triisocianato hexilbiuret sólo da, después del secado a temperatura ambiente, unas películas de laca cornífera. Si se han injertado - aproximadamente un 60 % de metacrilato de metilo (calculado sobre la resina sólida) se vuelven las películas duras y frágiles, el telómero con un 60 % de acrilato de metilo conduce a películas que se mantienen pegajosas y también muy blandas después de la reticulación. Entre blando y duro, pegajoso y frágil se puede graduar cualquier grado de dureza y elasticidad mediante variación de la parte de monómero enlazada durante la telomerización ó por copolimerización de los 2 monómeros de vinilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo. Los otros ésteres inferiores del ácido acrílico y acetato de vinilo conducen asimismo a una disminución, mientras con estireno, por ejemplo, similar al metacrilato de metilo, se logra un aumento de la dureza de la película.

Como es usual en los poliisocianatos el peso molecular de los telómeros que contienen NCO se puede aumentar por reacción con polioles. Simultáneamente se pueden modificar sus propiedades mediante selección del compuesto polihidroxilado mediante ligera modificación del telómero.

Pequeñas proporciones de poliéster lineal, de alto



5            peso molecular a base de ácido adípico, conduce, por ejemplo,  
a una elastificación y disminución de la dureza de los mate-  
riales sintéticos reticulados, mientras poliésteres ramifica-  
dos de ácido ftálico y di- y polioles de cadena corta le dan  
10            a los materiales sintéticos una dureza adicional. Como conse-  
cuencia del aumento del peso molecular por la reacción de -  
los telómeros que contienen NCO con di- y polioles se acele-  
ra también el secado físico de las películas de laca. En se-  
cuencia inversa a las reacciones, es decir, cuando la reac-  
15            ción del poliisocianato con el poliol se efectua antes de la  
telomerización, se forman, medido en sus propiedades, los -  
mismos productos.

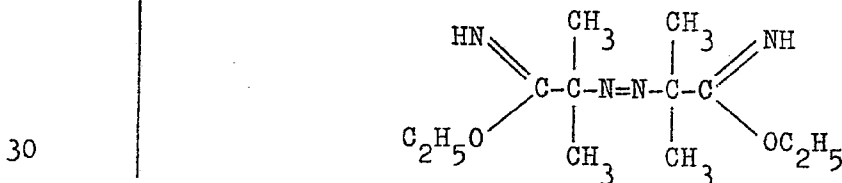
Mediante la combinación de la química de los poli-  
isocianatos con la polimerización radical se obtienen muchas  
15            posibilidades para variar las propiedades físicas y químicas  
de las resinas reactivas y de los materiales sintéticos obte-  
nido de ellas. El procedimiento de la presente invención se  
describe con mas detalle mediante los ejemplos siguientes.

20            Las partes mencionadas en los ejemplos son partes  
en peso, siempre que no se indique otra cosa.

EJEMPLO 1.

Los siguientes ejemplos A) a G) muestran la obten-  
ción de los formadores de radicales que contienen el grupo -  
25            reactivo.

A) Azo-di-isobutiro-imino-etiléter.





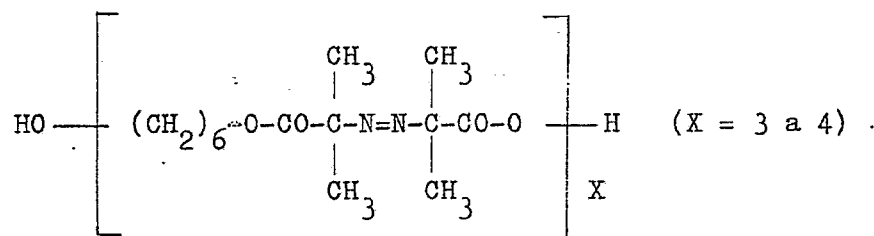


el aire y se suspende en 1.600 cc. de metanol. En esta sus-  
pensión se introduce, a 20 a 25°C, amoníaco hasta saturación  
y la mezcla se vuelve a dejar reposar durante la noche. El -  
hidrocloruro de azo-di-isobutiro-amidina precipitado se sepa  
5 ra por succión, se introduce y agita en 800 cc. de agua de  
hielo, se mezcla con 800 cc. de lejía sódica al 45 % y a 10  
a 25°C se agita durante una hora.

La amidina libre de hidrógeno clorado se separa -  
por succión, se agita con metanol frío, se vuelve a separar  
10 por succión y se seca en vacío a 70°C. Se obtienen cristales  
de color crema.

Rendimiento: 686 g. = 86,7 % de la teoría, P.f. -  
148°C (descomposición).

C) Poliéster de azo-di-isobutiro-hexandiol.



En una mezcla de 656 g. (4 moles) de azo-di-isobu  
25 tiro-nitrilo, 2.000 cc. de dioxano y 472 g. (4 moles) de he  
xandiol-1,6, se introducen bajo agitación, a 0 a 10°C, 876 g.  
de hidrógeno clorado y la mezcla se deja reposar durante la  
noche. La mezcla de reacción se introduce y agita entonces -  
en 400 cc. de agua de hielo, el aceite precipitado se diluye  
con cloruro metilénico y la solución cloruro metilénica se -  
separa.

Después de secar sobre sulfato sódico se evapora -  
30 el disolvente a 30 a 40°C en vacío y el aceite residual se -



separa por filtración. Se obtiene un aceite amarillo líquido.

Rendimiento: 940 g. = 83 % de la teoría.  $n_D^{20}$  1,4645.

Una determinación del peso molecular según el método crioscópico demostró que X tenía un valor de 3 a 4.

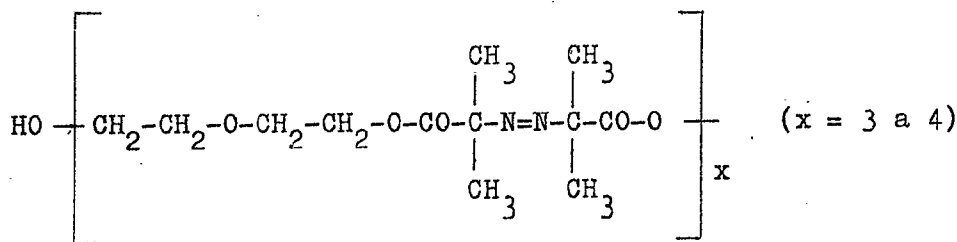
5

En forma análoga y empleando etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, butandiol -1,3, butandiol-1,4, butandiol-2,3, pentandiol-1,5, 2,2-dimetil-propandiol-1,3, hexandiol-2,5, 2-metil-pentandiol-2,4, 3-metil-pentandiol-2,4, 2,3-dimetil-butandiol-2,3, 2-metil-2-hidroximetil-1,3, 3-bis-hidroxi-metilpentano y los octandioles, en lugar de hexandiol-1,6, se pueden obtener los correspondientes poliésteres de alquilenglicol.

10

D) Poliéster de azo-di-isobutiro-dietilenglicol.

15



20

En una mezcla de 656 g. (4 moles) de azo-di-isobutiro-nitrilo, 2.000 cc. de dioxano y 424 g. (4 moles) de dietilenglicol se introducen bajo agitación, a 0 a 10°C, 800 g. de hidrógeno clorado y la mezcla se deja reposar durante la noche. Después de introducir y agitar en 4.000 cc. de agua de hielo se diluye el aceite precipitado con cloruro metilénico, la solución cloruro metilénica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se evapora a 30 a 40°C en vacío. Después de separar por filtración del azo-di-isobutiro-nitrilo sin variar (que se puede volver a emplear) se obtienen el poliéster de dietilenglicol como aceite amarillo de baja vis

25

30



cosidad.

Rendimiento: 681 g. = 64,5 % de la teoría,  $n_D^{20}$  - 1,4650.

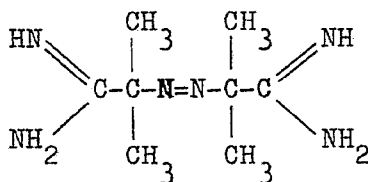
5 Una determinación del peso molecular según el método crioscópico demostró que x tiene un valor de 3 a 4.

En forma análoga y empleando tri-, tetra-, hexa- y octa-propilenglicol-1,2, en lugar de dietilenglicol, se pueden obtener los correspondientes poliésteres de alquilenglicoléter.

10 E) Este ejemplo muestra la obtención de formadores de radicales que contienen grupos NCO

0,1 moles de

15

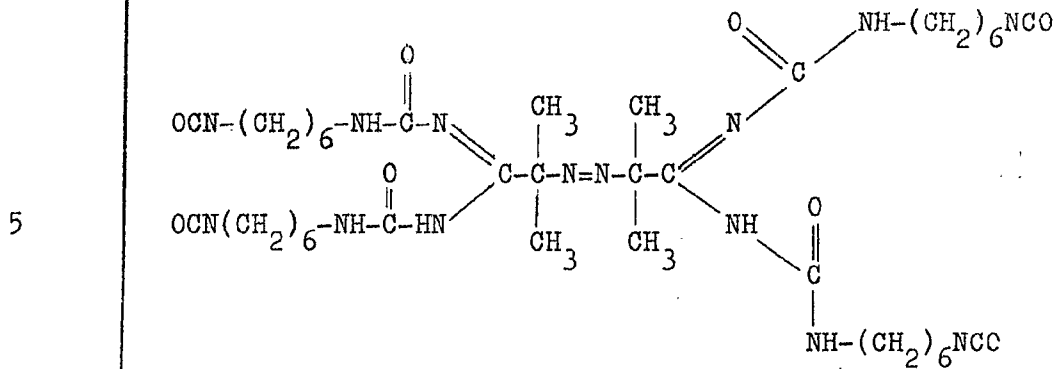


20

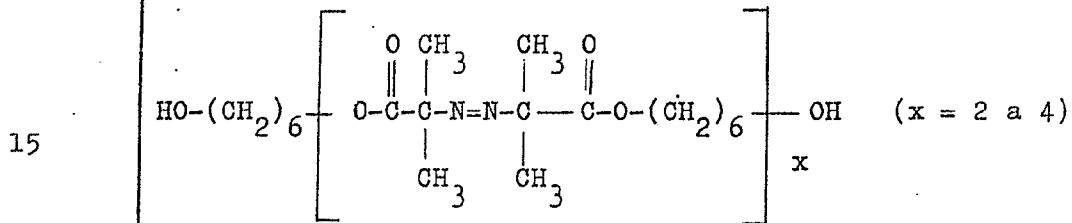
se disuelven en 80 partes en peso de dimetilformamida y en el plazo de 30 minutos, bajo enfriamiento, se gotea en 0,8 moles de hexametildiisocianato. Sin gelificación del preparado se obtiene una solución de poliisocianatos altamente funcionales de la constitución idealizada

25

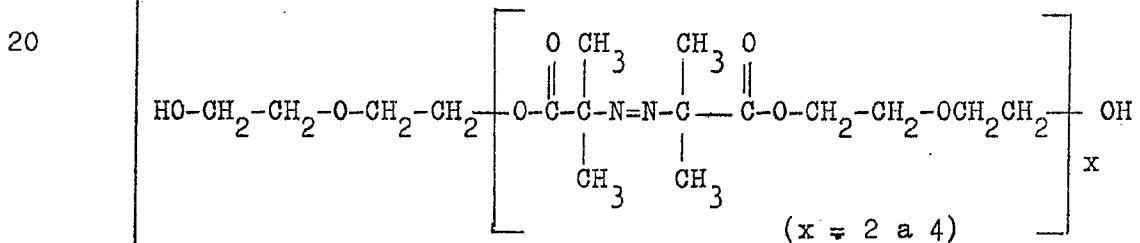
---



10 F) Por reacción, en caso dado, de 0,1 moles de hexandiolo-ésteres y azodiglicolésteres de la constitución



ó bien



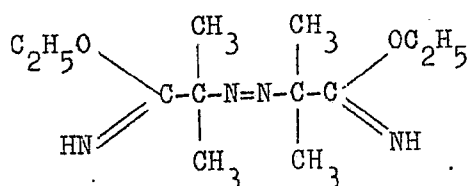
25 en solución al 50 % en dimetilformamida, en cada caso, con -  
 0,2 moles de toluidiisocianato-2,4 en presencia de 0,1 -  
 partes en peso de octoato de estaño-II se obtienen diisocia-  
 nato-diuretan-azoésteres que tienen una buena estabilidad al  
 almacenamiento a temperatura ambiente en el disolvente em-  
 30 pleado. Empleando sólo 0,05 moles del diisocianato se obtie-



ne un diuretan-azoéster que contiene grupos hidroxilo que, -  
en la formación de radicales se descompone sólomente en poli  
radicales, preferentemente diradicales.

G) 0,1 moles del azoiminoéter

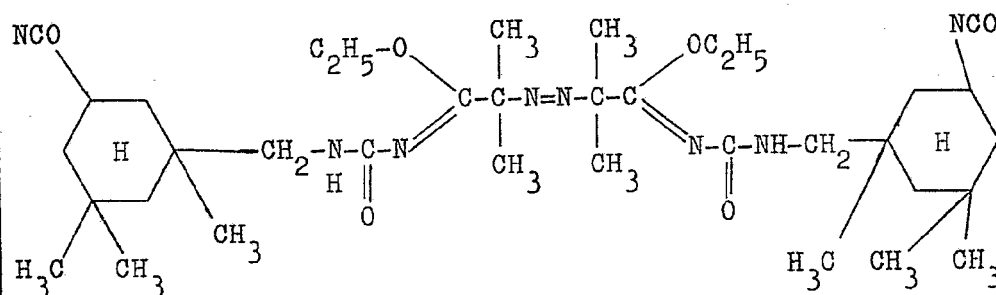
5



10

se hacen reaccionar con un mol de 1-isocianato-3,3,5-trime-  
til-5-isocianato-metil-ciclohexano (= isoforondiisocianato).  
Se obtiene una solución, estable a temperatura ambiente, de  
formadores de radicales que contienen grupos isocianato de -  
la constitución idealizada

15



20

25

en isoforón diisocianato en exceso.

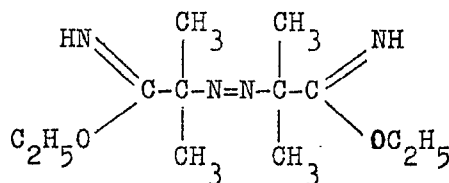
### EJEMPLO 2.

En un matraz de 3 cuellos, que está dotado de ter-  
mómetro, agitador, embudo goteador y tubería para la alimen-  
tación de nitrógeno, se liberan 600 partes en peso de 1,6-  
hexametildiisocianato, a 130°C, bajo introducción de una -

30



corriente de nitrógeno libre de agua y de oxígeno, de los -  
restos de oxígeno. A continuación se gotean lenta e igualada  
mente, a 130°C, desde un embudo goteador provisto de refrige  
ración de agua, en el transcurso de 10 horas, 500 partes en  
5 partes en peso de acetato de vinilo monómero que contiene disueltas 11  
partes en peso del azoiminoéter líquido



La telomerización se inicia inmediatamente y se -  
termina en el transcurso de 10 horas bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.  
15 A continuación se libera la mezcla de reacción, en vacío a  
la trompa de agua, del acetato de vinilo monómero y los vapo  
res de acetato de vinilo salientes se condensan en un refri  
gerador enfriado con acetona-ácido carbónico. Se obtienen 30  
partes en peso de acetato de vinilo sin polimerizar, es de  
20 cir, el rendimiento del acetato de vinilo en la telomeriza  
ción asciende aproximadamente a un 94 %. La solución del te  
lómero moderadamente viscosa se libera en el evaporador de -  
capa delgada, mediante dos destilaciones a 130°C en alto va  
cío, del hexametilendiisocianato monómero.

25 La resina resultante, libre de monómero, de buena  
fluidez y teñida ligeramente de amarillo, tiene un contenido  
en NCO de un 6,8 %.

Rendimiento: 542 prtes en peso. Del contenido en -  
NCO se calcula la proporción de hexametilendiisocianato quí  
micamente ligada en aproximadamente un 13,6 %. El peso mole  
30



5 cular medio del diisocianato formado por telomerización as-  
ciende aproximadamente a 1.235 (osmóticamente). En una prue-  
ba paralela se hace reaccionar el telómero, que contiene gru-  
pos NCO, libre de monómeros, en solución de éster acético di-  
10 luída con un poliéster ramificado que contiene grupos hidro-  
xilo de anhídrido de ácido ftálico y trimetilol propano (6 %  
OH) bajo adición de 0,2 % en peso de octoato de zinc y 0,2 -  
partes en peso de dimetilbenzilamida en una proporción NCO/OH  
de 1 y, mediante evaporación del disolvente, se reticula a -  
100°C en 4 horas. El producto reticulado se somete a 3 ex-  
tracciones intensas con metanol y se extraen las cantidades  
de homopolímero del acetato de vinilo que son fácilmente so-  
lubles en metanol. Referido al telómero que contiene grupos  
NCO se pueden extraer en total sólo 1,9 % en peso de homopo-  
15 límero libre de NCO.

Esta parte de homopolímero, reducida en proporción  
en mas de un 60 % en comparación con la publicación de la so-  
licitud de patente alemana 1.720.747 implica, por ejemplo, -  
en la fabricación de revestimiento de laca, recubrimientos,  
20 etc., una gran mejora de la resistencia a los productos quí-  
micos, transferencia y libertad de pegajosidad de las pelícu-  
las. Ya no se presentan exudaciones por partes de homopolíme-  
ros de bajo peso molecular libres de grupos NCO, las moles-  
tas propiedades de pegajosidad de los productos de poliadi-  
25 ción de alto peso molecular, etc., tampoco después de un -  
tiempo de almacenamiento arbitrariamente largo.

### EJEMPLO 3.

30 Se procede como descrito en el ejemplo 1. 600 par-  
tes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato se liberan del -





trompa de agua, del acrilato de metilo monómero y los vapores del acrilato de metilo salientes se condensan en un refrigerador. Se obtienen 25 partes en peso de monómero, es decir, la reacción en acrilato de metilo en la telomerización asciende aproximadamente a un 95 %.

5

La solución de telómero, ligeramente viscosa, se libera en el evaporador de capa delgada a 130°C en alto vacío del hexametilendiisocianato monómero. Se obtiene un poliisocianato excelentemente fluido, libre de monómeros, incoloro y de alto brillo con un contenido en NCO de un 5,2 %.

10

Rendimiento: 498 partes en peso. La parte de hexametilendiisocianato químicamente ligada asciende aproximadamente a un 10,4 % en peso, el peso molecular medio aproximadamente a 1.620. Por lo tanto una molécula de hexametilendiisocianato se ha telomerizado en promedio con unas 17 moléculas de acrilato de metilo.

15

El telómero posee una excelente solubilidad en éster acético, tolueno, xileno, etilglicolacetato, cloroformo, tetraclorocarbono y se puede hacer reaccionar con poliésteres ó bien poliaminas, que contienen grupos OH ramificados, a lacas ó recubrimientos reticulados, extremadamente estables a la luz, que secan en forma totalmente seca y libre de pegajosidad. Si la telomerización se efectúa en comparación con 0,043 moles de  $\alpha, \alpha$ -azoisobutironitrilo, como formador de radicales, entonces el valor NCO de los telómeros es en lugar de un 5,2 % de NCO sólo de un 3,2 % de NCO, es decir, el valor NCO de los telómeros de la presente invención se ha aumentado en aproximadamente un 63 %.

20

25

=====

30



EJEMPLO 4.

Se procede como descrito en el ejemplo 2 y para la telomerización se emplean los siguientes componentes de reacción:

- 5 a) 800 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y 500 - partes en peso de estireno.
- b) 800 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y una mezcla de 380 partes en peso de estireno y 300 partes en peso de acrilato de metilo.
- 10 c) 800 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y 600 - partes en peso de acrilato de butilo.
- d) 800 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato, 450 - partes en peso de metacrilato de metilo y 150 partes en peso de acrilato de butilo.

15 Se telomeriza y trabaja como descrito en el ejemplo 2. Se obtienen sin ninguna reticulación prematura, en el evaporador de capa delgada unos telómeros de buena fluidez - que contienen grupos de NCO como sigue:

- a) 98 % de transformación de estireno, contenido NCO 5,2 %.  
20 Rendimiento: 632 partes en peso.
- b) 98 % de transformación de estireno y acrilato de metilo, contenidos NCO de la resina 4,8%,  
Rendimiento: 618 partes en peso.
- c) 93 % de transformación de acrilato de butilo,  
25 Rendimiento: 600 partes en peso,  
Contenido en NCO: 3,9 %.
- d) 89 % de transformación (referido al monómero total),  
Contenido NCO: 4,3 %,  
Rendimiento: 510 partes en peso.

30 Si los preparados a) a d) no se liberan del hexame



5 tilendiisocianato monómero se pueden reaccionar las soluciones de telómero, debido a su reducida viscosidad, sin mas - con poliésteres ó bien, poliéteres y poliacetales, que contienen grupos hidroxilo, a materiales espumables de poliuretano que contienen químicamente incorporado poliestireno, poli-  
10 acrilato de metilo, ó bien copolímeros de los monómeros -  
mencionados.

EJEMPLO 5.

10 Se procede como descrito en el ejemplo 2 y se emplean los siguientes participantes de reacción para la telomerización:

- 15 a) 600 partes en peso de m-xilendiisocianato y 400 partes en peso de acrilato de metilo,
- b) 600 partes en peso de l-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatohexil-ciclohexano (= isoforón-diisocianato) y 400 partes en peso de acrilato de metilo,
- c) 600 partes de 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano y -  
500 partes en peso de acrilato de metilo,
- 20 d) 500 partes en peso de l-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano y 400 partes en peso de acrilato de metilo,
- e) 500 partes en peso de dicitclohexil-metano-4,4'-diisocianato y 400 partes en peso de acrilato de metilo,
- 25 f) 500 partes en peso de tetrametilendiisocianato y 400 partes en peso de acrilato de metilo.

Se procede en a) a f) según el ejemplo 2 y los productos de telomerización obtenidos se liberan de los poliisocianatos monómeros por evaporación en capa delgada.

30 Se obtienen telómeros de buena fluidez con los siguientes rendimientos y los siguientes contenidos NCO:



- a) Rendimiento: 449 partes en peso; 9,3 % de NCO,
- b) Rendimiento: 428 partes en peso; 5,4 % de NCO,
- c) Rendimiento: 500 partes en peso; 4,1 % de NCO,
- d) Rendimiento: 410 partes en peso; 3,8 % de NCO,
- 5 e) Rendimiento: 395 partes en peso; 2,9 % de NCO,
- f) Rendimiento. 405 partes en peso; 5,85 % de NCO.

Las soluciones al 75 % de los telómeros antes mencionados en éster acético/xileno, ó bien xileno/etilenglicol acetato (1 : 1), reaccionan en presencia de 0,2 % de octoato de zinc y 0,2 % de dimetilbencilamina, después de aplicarse sobre vidrio, a lacas de poliúrea secas al aire, estables a la luz y reticuladas.

EJEMPLO 6.

15 Se emplean mezclas de:

- a) 500 partes en peso de N,N',N''-tris-(isocianatohexil)-biuret, 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de acetato de vinilo,
- b) 300 partes en peso de N,N',N''-tris(isocianatohexil)-biuret, 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de acrilato de metilo,
- 20 c) 500 partes en peso de estireno, 100 partes en peso de xileno y 100 partes en peso de acrilato de metilo,
- d) 500 partes en peso de un producto de adición de un mol de dimetilol propano y 3 moles de 1,6-hexametilendiisocianato, 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de acrilato de metilo,
- 25 e) 500 partes en peso de un producto de adición de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de isoforón-diisocianato, 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de acrilato
- 30



de metilo,

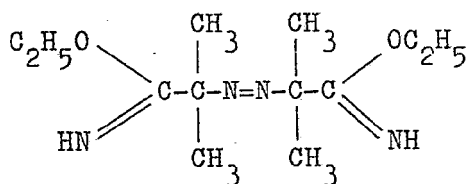
f) 500 partes en peso de un producto de adición de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de m-xililen-diisocianato, - 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de acrilato de metilo,

g) 500 partes en peso de un producto de adición de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de 1,6-hexametilen-diisocianato, 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de acrilato de butilo,

h) 500 partes en peso de N,N',N''-tris-(isocianatohexil)-biuret, 100 partes en peso de xileno y 200 partes en peso de metacrilato de metilo,

i) 500 partes en peso de N,N',N''-tris-(isocianatohexil)-biuret y 100 partes en peso de xileno como participantes en la reacción.

En estas soluciones se dosifica, en cada caso a 70°C, en un autoclave provisto de agitador, una solución de 12 partes en peso del azoiminoéter



en 100 partes en peso de xileno junto con 200 partes en peso de cloruro de vinilo, en el transcurso de 10 horas. Se obtienen soluciones de telómeros, en las soluciones de poliisocianatos sólidas a la luz empleadas en exceso, con los siguientes contenidos en NCO.



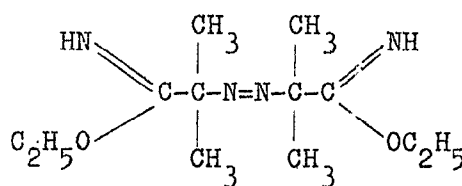
- a) 14,8 % de NCO      d) 11,7 % de NCO      g) 12,5 % de NCO
- b) 14,5 % de NCO      e) 9,5 % de NCO      h) 14,1 % de NCO
- c) 13,9 % de NCO      f) 11,5 % de NCO      i) 15,2 % de NCO

5

EJEMPLO 7.

Primeramente se prepara bajo buena agitación y buena refrigeración, por goteado de 256 partes en peso del azoiminoéter

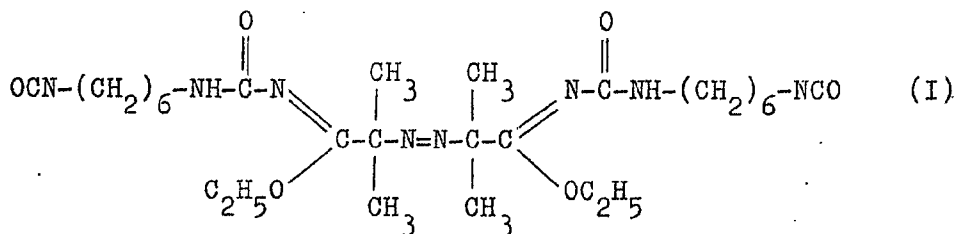
10



15

en 1.008 partes en peso de hexametildisocianato (= 6 moles) una solución estable al almacenamiento del derivado de diisocianato-diurea suministrador de radicales que contienen grupos NCO de fórmula 1:

20



25

La solución preparada a 15 a 20°C muestra una buena estabilidad y contiene aproximadamente un 46,1 % en peso del formador de radicales (I).

30

El formador de radicales (I) se mezcla en forma de esta solución en hexametildisocianato en exceso con el número de vinilo (= solución R).



Por lo demás se efectúa la telomerización según -  
las indicaciones del ejemplo 2 y se emplean los siguientes -  
participantes de reacción:

- 5 a) 600 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y una  
mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 40 -  
partes en peso de acrilato de hidroxipropilo y 63,8 par-  
tes en peso de la solución R,
- 10 b) 600 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y una -  
mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 45 -  
partes en peso de metacrilato de hidroxipropilo y 63,8 -  
partes en peso de la solución R,
- 15 c) 600 partes en peso de m-xililendiisocianato y una mezcla  
de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 40 partes en  
peso de acrilato de hidroxipropilo y 63,8 partes en peso  
de la solución R,
- 20 d) 600 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-  
cianato-metil-ciclohexano (= isoforón-diisocianato) y -  
una mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, -  
40 partes en peso de acrilato de hidroxipropilo y 63,8 -  
partes en peso de la solución R,
- e) 600 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y una  
mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 40 -  
partes en peso de isocianato de metacrilato de etilo y -  
63,8 partes en peso de la solución R,
- 25 f) 600 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y una  
mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 50 -  
partes en peso de alcohol alílico y 63,8 partes en peso -  
de la solución R,
- 30 g) 600 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato y una  
mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 10 -



partes en peso de ácido acrílico y 63,8 partes en peso de la solución R,

5 h) 600 partes en peso de 1,6-hexanmetilendiisocianato y una mezcla de 500 partes en peso de acrilato de metilo, 5 partes en peso de acrilato de hidroxipropilo, 15 partes en peso de metacrilamida-N-metilolmetiléter y 63,8 partes en peso de la solución R.

10 La telomerización se realiza en el transcurso de 8 horas como descrito en el ejemplo 2 y se obtienen soluciones estables al almacenamiento de NCO-telómeros de funcionalidad mas elevada en los diisocianatos monómeros empleados. En todos los preparados a) a d) es la transformación de monómeros de vinilo superior a un 94 % en peso referido a los monómeros de vinilo empleados. Las mezclas de poliisocianato son totalmente estables durante el período de almacenamiento comprobado de 8 meses y muestran los siguientes índices NCO.

- |    |                  |                  |
|----|------------------|------------------|
| 15 | a) 24,8 % de NCO | e) 25,4 % de NCO |
|    | b) 25,2 % de NCO | f) 24,4 % de NCO |
|    | c) 21,8 % de NCO | g) 24,7 % de NCO |
| 20 | d) 18,3 % de NCO | h) 25,1 % de NCO |

#### EJEMPLO 8.

25 600 partes en peso de hexametilendiisocianato y 37 partes en peso de terc.-butanol se mezclan y se calienta a 125°C. Aquí se suma el butanol terciario al hexametilendiisocianato y se forma el disociador (N-carbaminato de terc.-butilo). Bajo nitrógeno se gotean en el poliisocianato, según el procedimiento del ejemplo 2, a 130°C, 500 partes en peso de acrilato de metilo en el que se han disuelto 63,8 partes  
30 en peso de la solución R. Después de un período de reacción



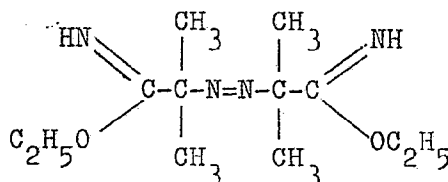
de 6 horas se aumenta la temperatura a 178°C. En el transcur-  
so de la reacción se libera unos 11 litros de isobutileno y  
unos 11 litros de CO<sub>2</sub>, formándose el N,N',N''-tris-(isociana-  
tohexil)-biuret telomerizado. Rendimiento en solución de te-  
lómero: 1.030 partes en peso; contenido NCO: 26,3 %; forma-  
ción de acrilato de metilo: 97 % en peso.

En igual forma se puede efectuar la obtención de -  
uretantriiisocianatos, por ejemplo, de trimetilolpropano y he-  
xametilendiisocianato ó bien 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-  
isocianato-metil-ciclohexano, la obtención de poliisocianu-  
ratos, de alofanatopoliisocianatos ó ureadiisocianatos acila-  
dos en el procedimiento en un sólo recipiente, en cada caso  
copulado con la telomerización.

EJEMPLO 9.

Se procede como en el ejemplo 8, pero el formador  
de radicales que contiene grupos isocianato se sustituye por  
soluciones de los siguientes formadores de radicales que con-  
tienen grupos isocianato y que se obtienen como sigue:

a) Bajo buena agitación y buen enfriamiento se gotean 256 -  
partes en peso del azoiminoéter



en 1.332 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-  
cianatometil-ciclohexano (= isoforón-diisocianato).

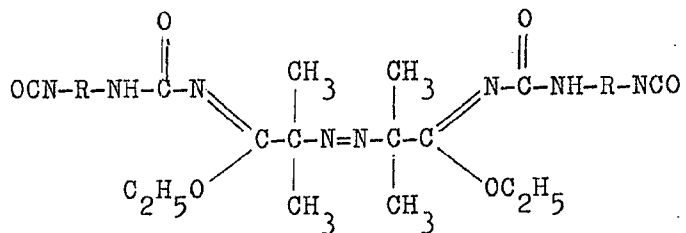
b) Se procede como bajo a) pero como diisocianato se emplean



1.128 partes en peso de m-xililendiisocianato.

En a) y b) se obtienen soluciones estables al almacenamiento

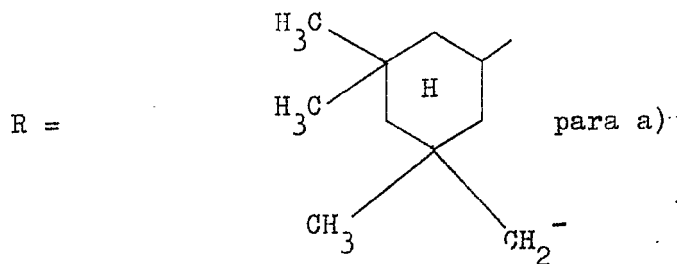
5



10

en l-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (= isoforón-diisocianato) en exceso

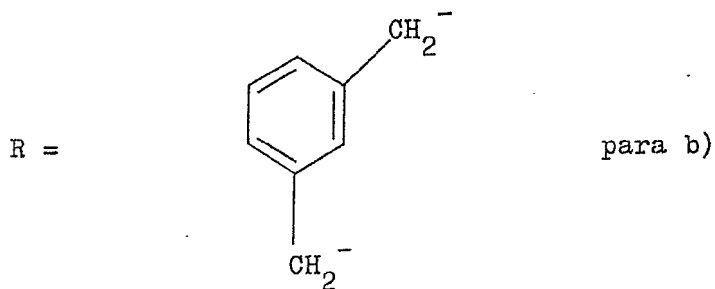
15



20

ó bien en m-xililendiisocianato

25



30

La telomerización se efectúa, como en el ejemplo 8,



con acrilato de metilo a 130°C en el transcurso de 16 horas, empleándose 71 partes en peso de la solución a) y 64 partes en peso de la solución b) como formadores de radicales. Se obtienen productos de telomerización del N,N,N"-tris-(isocianatohexil)-biuret en exceso y hexametilendiisocianato en ex-

5

ceso:  
en a) 1.080 partes en peso ; contenido en NCO: 25,8 %  
en b) 1.038 partes en peso ; contenido en NCO: 26,2 %

10

Transformación de acrilato de metilo: aproximadamente un 96 % en peso.

#### EJEMPLO 10.

En cada caso 1.000 partes en peso de poliisocianatos de alto peso molecular, que se han obtenido de:

15

- a) 1 mol de polipropilenglicolpoliéter del índice OH 56 y 2 moles de 4,4'-diisocianato-difenilmetano (NCO: 1,9 %);
- b) 1 mol de poliéster de ácido adípico, etilenglicol, 2,2-dimetil-propandiol-(1,3) y 1,4-butandiol (proporción molar de los polioles: 0,5 + 0,25 + 0,25) del índice OH 57 y 2 moles de hexametilendiisocianato (NCO: 2,1 %);
- c) 1 mol de polipropilenglicolpoliéter de índice OH 56 y 2 moles de hexametilendiisocianato (NCO: 2,2 %);

20

se telomerizan según el ejemplo 7 con 200 partes en peso de estireno que contiene 58 partes en peso del formador de radicales que contiene grupos isocianatos (= solución R, véase el ejemplo 7). Se obtienen soluciones ó bien emulsiones de telómero de buena fluidez que tienen los siguientes contenidos en NCO:

25

- a) Rendimiento: 1.190 partes en peso; contenido en NCO: 1,6 %
- b) Rendimiento: 1.192 partes en peso; contenido en NCO: 1,5 %

30



c) Rendimiento: 1.185 partes en peso; contenido en NCO: 1,4 %

EJEMPLO 11.

(ejemplo de aplicación)

5                   500 partes en peso del producto de telomerización  
obtenido en el ejemplo 10 bajo a) con un contenido en NCO de  
un 1,6 % se calientan a 125°C y se introduce y agita una mez  
cla de 0,5 partes en peso de octoato de zinc, 6,3 partes en  
peso de 1,4-butilenglicol. Después se vierte sobre una base  
10 y se calienta ulteriormente durante 48 horas a 100°C. Se ob  
tiene un poliuretano en forma de caucho que se puede disol  
ver en dimetilformamida-xileno (1 : 1) a soluciones al 30 %  
y de esta solución se puede colar, formando láminas cpacas y  
microporosas.

15

EJEMPLO 12.

Se procede como descrito en el ejemplo 7 y en 86  
partes en peso de metoximetilisocianato se gotean, en el -  
transcurso de 8 horas a unos 80°C, lentamente 100 partes en  
20 peso de acetato de vinilo que contiene 20 partes en peso del  
formador de radical que posee grupos isocianato (= solución  
R, ejemplo 7).

Terminada la adición de monómeros se mantiene la -  
mezcla de reacción durante otras 8 horas a unos 90°C y se de  
25 ja enfriar. En este momento muestra la solución de telómero  
un contenido en NCO de un 24,2 %. Transformación de acetato  
de vinilo 89 % en peso. El metoximetilisocianato en exceso -  
se separa por destilación y el telómero se libera a 140°C -  
por evaporación en capa delgada en alto vacío a 0,2 Torr de  
30 los restos de monómero. Rendimiento en telómero: 99 partes -



en peso; Contenido en NCO del telómero: 2,5 %; Peso molecular medio: aproximadamente 1.700.

Sustituyendo el metoximetilisocianato por metiliso-  
cianato, etilisocianato, butilisocianato ó estearilisociana-  
to se obtienen telómeros con pesos moleculares medios simila-  
res, mientras el empleo de benzilisocianato como telómero -  
conduce a telómeros con pesos moleculares medios de aproxima-  
damente 500 a 700.

EJEMPLO 13.

Se procede como en el ejemplo 7, pero se emplea el catalizador que contiene NCO (= solución R= 60,8 partes en peso), el catalizador se disuelve en 500 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (=isoforón-diisocianato) y en el transcurso de 4 horas se introducen, a presión, a 70°C, 200 partes en peso de butadieno, se telomeriza a continuación durante 4 horas a 80°C y finalmente durante 1 hora a 110°C. Se retira la tensión del autoclave, una vez efectuado el enfriamiento a temperatura ambiente, y a continuación se retira el butadieno disuelto en vacío a 60°C. Se obtiene una solución de telómero de telómeros de butadieno-NCO en isoforón-isocianato en exceso.

Rendimiento: 775 partes en peso;  
transformación de butadieno: 60 % en peso;  
NCO de la solución: 26,4 % de NCO.

EJEMPLO 14.

Este ejemplo demuestra que los poliisocianatos aromáticos de difícil injerto, tal y como se obtienen en proporciones muy reducidas en la polimerización de estireno en to-



toluendiisocianato según la patente 3.422.165, según el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar a poliisocianatos estirolizados con elevado contenido en NCO y reducida proporción de homopolímero.

Ensayo comparativo (A).

5 Obtención del poliestireno en toluendiisocianato como disolvente según la patente US 3.422.165, ejemplo 1.

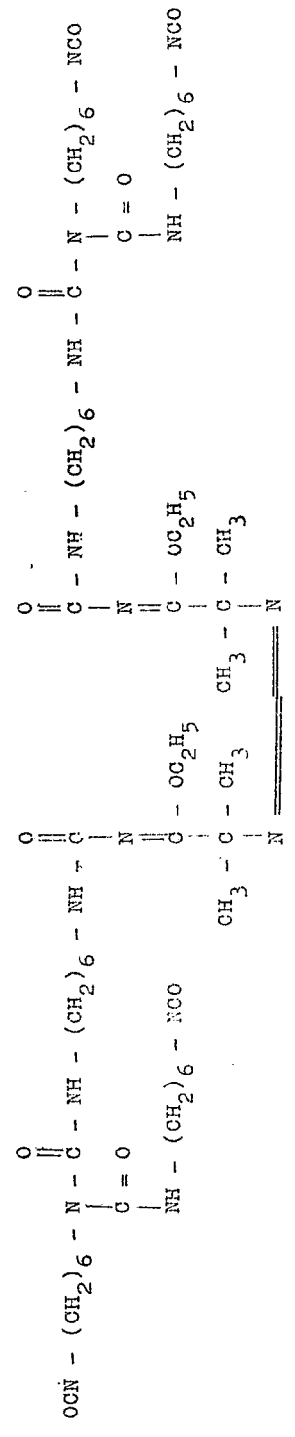
Se procede como en el ejemplo 1 de la patente arriba mencionada, pero se efectúa un preparado 100 veces mayor empleando 900 partes en peso de la mezcla de toluendiisocianato isómero (80/20), 250 partes en peso de estireno y 2,5 partes en peso de azoisobutirodinitrilo como formador de radicales. Duración de la polimerización: 24 horas a 65°C y a continuación 72 horas a 50°C. Seguidamente se libera la mezcla de isocianato-poliestireno del toluendiisocianato monómero a 140°C y 0,1 Torr en el evaporador de capa delgada. Se obtiene una resina dura, contenido en NCO de la mezcla de polímero telomerizado: 1,8 % de NCO. La fraccionación de precipitación de la mezcla en xileno con reticulación simultánea de los poliisocianatos formados mediante adición de dietilendiamina de efecto rápidamente reticulador indica que la resina se compone en un 82 % en peso de poliestireno que está totalmente libre de grupos NCO (homopolímero libre de NCO) y están presentes solamente aproximadamente un 18 % en peso de NCO-telómeros que por la triamina se transforma en poliureas reticuladas insolubles.

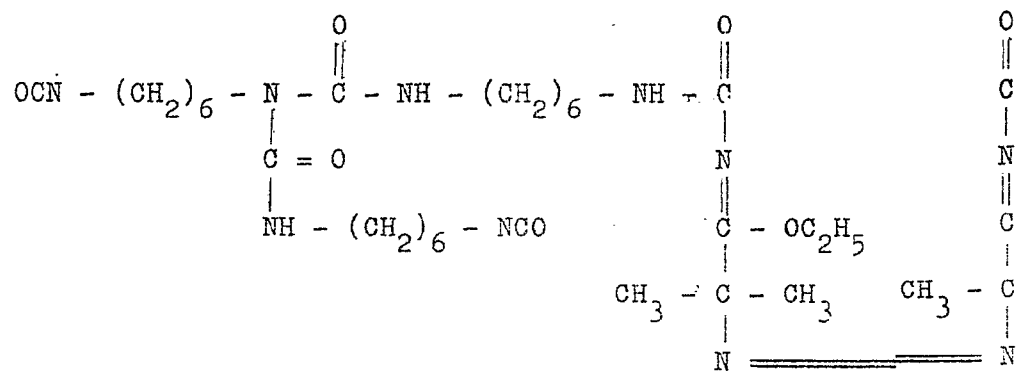
Ejemplo comparativo (B).

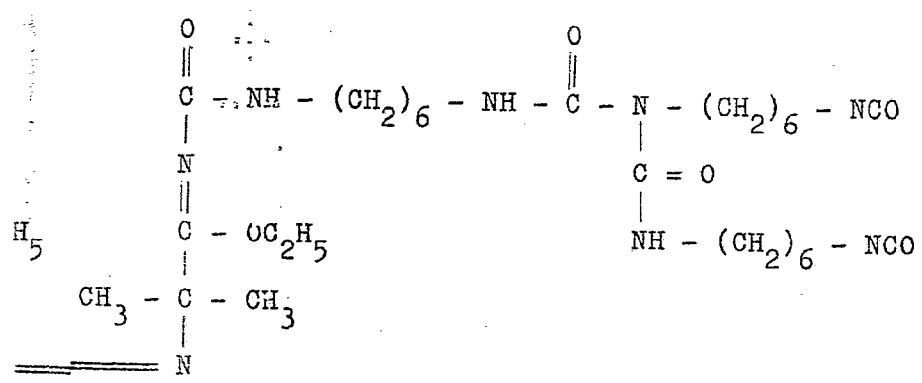
Procedimiento de la presente invención.

30 Para la realización de este ejemplo se emplea como







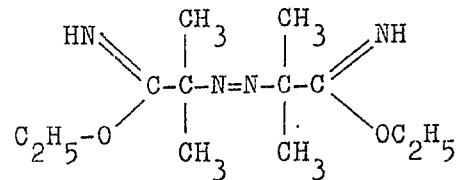




Este azopoliisocianato se obtiene de la siguiente manera:

Bajo buena agitación y enfriando bien se gotean - 256 partes en peso del azoiminoéter

5



10

en una solución de 956 partes en peso (= 2 moles) de tri(isocianato-hexil)-biuret en 1.912 partes en peso de xileno/etilglicolacetato (70 : 30).

15

Se obtiene una solución estable al almacenamiento del azopoliisocianato. La solución contiene aproximadamente 38,8 partes en peso del formador de radicales.

20

En la telomerización se procede, por lo demás, como descrito en el ejemplo comparativo (A) y se emplean 60 - partes en peso de la solución antes mencionada del poliisocianato-azoimidoéster tetrafuncional como formador de radicales.

25

El aislamiento de la resina dura demuestra que el valor NCO ha aumentado considerablemente. La fraccionación de precipitación conduce al resultado sorprendente de que - aproximadamente un 86 % en peso de la resina posee grupos de NCO (contenidos en NCO: 5,8 % de NCO).

30

Los dos ejemplos de aplicación siguiente muestran el progreso técnico del procedimiento de la presente invención.

De 162 partes en peso de una mezcla de disolvente de acetato de etilglicol y xileno (1 : 1), 50 partes en peso



5 de un poliéster ramificado de 5 moles de ácido ftálico, 1 mol de trimetilolpropano, 2,5 moles de butandiol-(1,3) y 2,5 moles de 4,4'-dihidroxi-diciclohexil-dimetilmetano con un contenido en OH de un 2 %. Se prepara a 70°C una solución y se mezcla con una solución de 138 partes en peso de la resina de polímero obtenida según el ejemplo comparativo (A) (contenido en NCO: 1,8 % de NCO) en 200 partes en peso de xileno. De esta mezcla de solución del sistema de dos componentes se preparan películas y se someten a la reticulación por la humedad del aire. En las películas obtenidas se presenta, ya después de 2 horas, un proceso de desmezclado y se forman películas opacas y desiguales. Este fenómeno de desmezclado es debido a la elevada proporción de homopolímeros de estireno no dotados de grupos NCO. También la comprobación siguiente demuestra la elevada proporción de homopolímeros de estireno en las películas obtenidas, debido a su estabilidad a los disolventes extremadamente mala.

10 Para ello se coloca un poco de algodón en rama impregnado con disolvente durante 5 minutos sobre una película de 14 días de vieja. Se enjuicia entonces como sigue:

15 Escala de valores:

- 0 = película sin variar
- 1 = ligeramente esponjosa
- 2 = mas esponjosa, se puede arañar con la uña
- 25 3 = película inicialmente disuelta
- 4 = película disuelta.

30 Para comprobar la estabilidad a los disolventes se empleó una mezcla de disolvente de metiletilcetona-etilglicol



acetato-tolueno-xileno (1 : 1 : 1 : 1).

La película muestra la evaluación 3 a 4 y por lo tanto, se ha de considerar como totalmente inservible desde el punto de vista técnico para lacas.

5

Ejemplo de aplicación

(Procedimiento según la presente invención)

El producto según la presente invención, que tiene un contenido en NCO de un 5,8 % se elabora como anteriormente descrito a una laca pero, conforme al mayor contenido de NCO, sólomente se emplean 31 partes en peso del telómero.

10

La comprobación de la estabilidad al disolvente de la película obtenida, reticulada por la humedad del aire, obtiene la evaluación 1 - 2. La película obtenida muestra, por lo tanto, una buena estabilidad a los disolventes, un esponjamiento muy reducido ya que el poliisocianato empleado y el estireno polimerizado dispone de grupos NCO reactivos y, por lo tanto, reticula ampliamente con los grupos hidroxilo del poliéster ó bien por reacción con humedad.

15

20

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 30 de agosto de 1972, bajo el número P 22 42 520.3, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

25

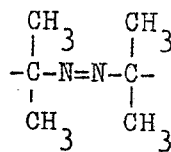
30

9  
Pg



lo que constituye la esencia del referido invento y por lo -  
que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,  
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TELOMEROS QUE CON-  
TIENEN GRUPOS ISOCIANATO; caracterizándose por lo siguiente:

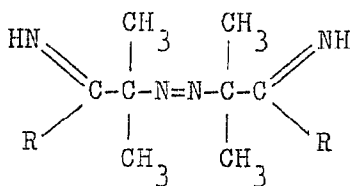
5 1ª.- "Procedimiento para la obtención de telómeros  
que contienen grupos isocianato", caracterizado porque com-  
prende telomerizar mezclas de mono- y/ó poliisocianatos orgá-  
nicos y monómeros etilénicamente insaturados, en presencia -  
de compuestos formadores de radicales que tienen el siguien-  
10 te grupo característico.



15 al menos una vez y que contienen por lo menos un grupo que -  
es reactivo con grupos isocianato ó por lo menos un grupo iso-  
cianato, y opcionalmente con radiación de alta energía.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque los mono- ó poliisocianatos orgánicos em-  
pleados contienen al menos un átomo de hidrógeno alifática-  
mente enlazado en el átomo de carbono en posición alfa con -  
respecto al grupo NCO.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y  
2, caracterizado porque los compuestos formadores de radica-  
les empleados, son compuestos de la siguiente fórmula gene-  
ral:



5

en la que R representa un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical -alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino ó un grupo amino, ó productos de reacción de dichos compuestos diimino-diazo con poliisocianato - en exceso, cuyos productos de reacción contienen grupos isocianato libres.

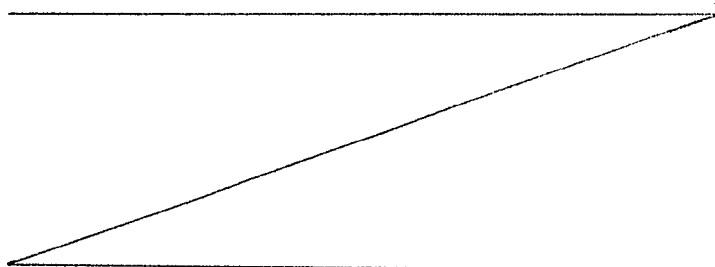
10

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los monómeros etilénicamente insaturados son ésteres de alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> de ácido acrílico, cloruro de vinilo, estireno, clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno ó ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>, ó mezclas de estos monómeros.

15

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se incluyen c monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos reactivos, con preferencia grupos OH, NH<sub>2</sub>, COOH, NCO ó epoxi, en una proporción de 1 a 15 moles %, basado en la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados.

20



pey



6ª.- Procedimiento para la obtención de telómeros que contienen grupos isocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 64 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid 2 FEB 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
I. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P. p. Firmado: L. Ceeta Fernández

5