

5 NOV. 1974

430385

P.- 58.536

S. 73/52

Memoria descriptiva

Int. Cl. C08G // C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

~~Sociedad anónima belga~~ Sociedad anónima belga

con domicilio en 33 rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas,
Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE NUEVOS POLIETE
RES-POLIOLES"

(Clase Internacional C07c, C08g)

28.10.74.

- 1 -

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de nuevos poliéteres-poliolios halogenados utilizables para la fabricación de espumas de poliuretano.

5 Se sabe que las espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas, encuentran aplicaciones múltiples y diversas en la industria y en especial, en los sectores de la construcción y del aislamiento, en donde la resistencia al fuego es una propiedad deseable, e incluso indispensable.

10 Existen muchos medios para comunicar propiedades de resistencia al fuego a las espumas de poliuretano. Un procedimiento bien conocido consiste en incorporar a las espumas, aditivos ignífugos tales como el óxido de antimonio o incluso compuestos halogenados y/o fosforados, tales como los fosfatos de tris (dibromopropilo) o 15 de tris(dicloropropilo), los bifenilos clorados y los hidrocarburos halogenados. Estos aditivos no unidos químicamente al polímero de base, son incapaces de asegurar una resistencia permanente al fuego, uniformemente repartida. Por otra parte, tienen, por regla general, un efecto 20 plastificante sobre la espuma y, como consecuencia, hacen disminuir sus propiedades mecánicas, en especial su resistencia a la compresión y su estabilidad dimensional.

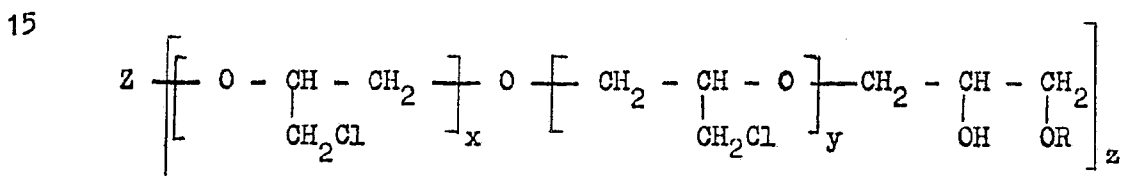
Otro medio para fabricar espumas de poliureta no resistentes al fuego, consiste en emplear polioles ha logenados y/o fosforados.

5 En la Patente Francesa 1.350.425 del 12.3.1963, a nombre de Olin Mathieson Corp., se ha descrito el empleo de poliéteres-polioles halogenados, fabricados por adición de epihalohidrinas sobre alcoholes polivalentes monómeros que contienen, por lo menos, dos grupos hidroxilo. Los poliuretanos celulares que resultan de la reacción de po
10 liisocianatos orgánicos sobre estos poliéteres-polioles halogenados, presentan ciertas propiedades permanentes y satisfactorias de resistencia al fuego, pero su estabilidad dimensional es mediocre. Estos poliéteres-polioles son, por otra parte, inestables al almacenamiento en pre
15 sencia de compuestos aminados, utilizados corrientemente en la formulación de pre-mezclas para espumas de poliuretano.

En la Patente Belga 798.674 del 25.4.1973, la firma Solicitante ha descrito poliéteres-polioles que de
20 rivan igualmente de la epiclorhidrina, cuyo contenido en halógeno es comparable con el de los poliéteres-polioles halogenados divulgados por Olin Mathieson Corp. y que se caracterizan por la presencia de grupos α -dioles terminales. Los poliuretanos celulares rígidos y semi-rígidos,
25 fabricados con la intervención de los citados poliéteres-

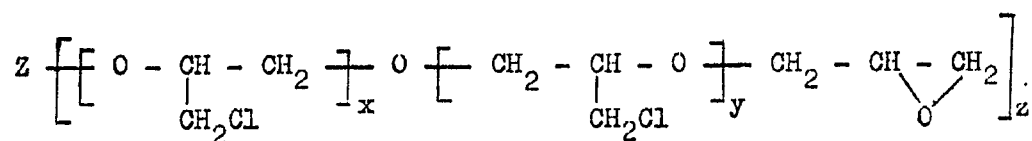
-polioles halogenados presentan, además de una buena resistencia al fuego, excelentes propiedades mecánicas y en especial una buena estabilidad dimensional. La viscosidad relativamente elevada de estos poliéteres-polioles complica un tanto, no obstante, su empleo.

La firma solicitante ha encontrado actualmente un procedimiento para la fabricación de nuevos poliéteres-polioles halogenados que permiten, en particular, la fabricación de espumas de poliuretano ignífugas y que no presentan los inconvenientes de los poliéteres-polioles halogenados de la técnica anterior. La invención se refiere más particularmente a un procedimiento para la fabricación de poliéteres-polioles halogenados que responden a la fórmula general:



en la que z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 7 tales que el valor medio $\overline{x+y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 7 y que $z(\overline{x+y})$, donde $\overline{x+y}$ representa el valor medio de x + y en toda la molécula, está comprendido entre 1 y 42, Z representa un radical alifático de valen-

5 cia z de C₂ a C₆ y R representa un radical alifático monovalente de C₁ a C₅, caracterizado porque se alcoholizan, con la intervención de alcoholes alifáticos monovalentes de C₁ a C₅, éteres poliglicidílicos de oligómeros de la epiclorhidrina, que responden a la fórmula general:



10 La cantidad de alcohol alifático monovalente de C₁ a C₅ empleada, no es particularmente crítica. Conviene, no obstante, utilizar una cantidad al menos estequiométrica con respecto al poliepóxido.

15 Es aconsejable, en general, utilizar una cantidad de alcohol en exceso con respecto a los grupos epóxidos. Se utiliza, de preferencia, de 1 a 2 volúmenes de alcohol por volumen de éter di- o poliglicidílico.

20 La reacción de alcoholisis puede ser acelerada, por otra parte, por el empleo de catalizadores ácidos del tipo de ácidos de Lewis y de Brönsted. En principio, convienen todos los ácidos de Lewis y de Brönsted, en especial el fluoruro de boro y los cloruros de aluminio y de antimonio, y respectivamente los ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico. En lo que concierne a los

25 ácidos protónicos es aconsejable limitarse únicamente a

los ácidos cuyo anión es poco nucleófilo, en particular el ácido perclórico.

5 La temperatura de la reacción de alcoholisis no es crítica; puede variar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del alcohol. Con el fin de reducir la duración de la reacción, puede ser deseable, sin embargo, operar a la temperatura de reflujo del alcohol y bajo fuerte agitación. El curso de la reacción es seguido por valoración regular del oxígeno oxiránico residual. Cuando la reacción ha terminado, el alcohol
10 excedente se elimina por evaporación a presión reducida.

La elección del alcohol alifático monovalente de C_1 a C_5 no es crítica. Todos los alcoholes alifáticos monovalentes de C_1 a C_5 sin excepción, tanto saturados
15 como insaturados, halogenados o no halogenados, convienen como reactivos de alcoholisis de los éteres poliglicídicos de los oligómeros de la epíclorhidrina. Sin embargo, se prefieren los alcoholes alifáticos saturados no halogenados, de cadena normal o ramificada, tales como el metanol, etanol, propan-1-ol, 2-metil-propan-2-ol
20 (alcohol terc-butílico) y 3-metil-butan-1-ol, los alcoholes alifáticos insaturados no halogenados tales como el 2-propen-1-ol (alcohol alílico), el 2-propin-1-ol (alcohol propargílico), y los alcoholes alifáticos saturados halogenados tales como el cloroetanol, el bromoeta
25

nol, y el cloroisopropanol. Son alcoholes particularmente preferidos el metanol, el 2-propen-1-ol, el 2-metilpropan-2-ol y el cloroetanol.

5 El modo operatorio descrito anteriormente es apropiado para la fabricación de poliéteres-polioles halogenados "a medida" que presentan contenidos relativos variables de halógeno y de funciones hidroxiladas determinadas por la elección apropiada del éter glicidílico inicial y del alcohol monovalente.

10 Los éteres di- y poliglicidílicos de los oligómeros de la epiclorhidrina se obtienen, de modo conocido por sí, por deshidrocloración en medio alcalino de poliéteres-polioles clorados con grupos clorhidrónicos terminales que resultan de la oligomerización de la epiclorhidrina iniciada por el agua o un compuesto di- o
15 polihidroxilado alifático de C₂ a C₆, eventualmente halogenado, que puede ser saturado o insaturado.

Un primer tipo de éteres di- y poliglicidílicos conforme a la fórmula anterior, comprende aquellos
20 cuya fórmula lleva un radical Z no halogenado. Se obtienen por deshidrocloración de los poliéteres-polioles clorados que resultan de la oligomerización catalítica de la epiclorhidrina iniciada por polioles saturados o insaturados, tales como el etilen-, el propilén- y el
25 hexameten-glicoles, la glicerina, el butano- y el hexa

no-triol, el trimetilolpropano, la eritrita y la pentae
ritrita, la manita y la sorbita, el di- y el tri-etilen
glicol, el dipropilenglicol, los 2-buteno-1,4-diol,
3-buteno-1,2-diol, 2-butino-1,4-diol, 3-butino-1,2-diol,
5 1,5-hexadieno-3,4-diol, 2,4-hexadieno-1,6-diol, 1,5-hexa
diino-3,4-diol, y 2,4-hexadiino-1,6-diol.

Los polioles iniciadores que son particular-
mente preferidos, son el 2-buteno-1,4-diol y el 2-buti
no-1,4-diol, el etilenglicol y la glicerina. El empleo
10 de estos dos últimos iniciadores conduce a la obtención
de éteres di- y poliglicídílicos que responden a la fórmu
la general anterior, en la que Z representa, respecti-
vamente, los radicales $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$.

Un segundo tipo de éteres di- y poliglicídíli
15 cos que conducen a poliéteres-polioles de contenido en
halógeno más elevado, comprende aquellos en que la fórmu
la anterior lleva un radical Z halogenado, escogiéndose
se el halógeno del grupo que comprende el cloro y el bro
mo. Pueden ser obtenidos por deshidrocloración de polié
20 teres-polioles clorados que resultan de la oligomeriza
ción catalítica de la epiclorhidrina iniciada por polio
les halogenados, saturados o insaturados, tales como las
monoclorhidrinas y monobromhidrinas de la glicerina, el
3,4-dibromo-1,2-butanodiol, el 2,3-dibromo-1,4-butanodiol,
25 los 2,3-dibromo-2-buteno-1,4-dioles, los 3,4-dibromo-2-bu

teno-1,2-dioles, el 2,2(bis)bromometil-1,3-propanodiol, y el 1,2,5,6-tetrabromo-3,4-hexanodiol.

5 La oligomerización de la epíclorhidrina puede ser iniciada igualmente, por una mezcla de dioles bromados y/o insaturados.

La relación molar de la epíclorhidrina y del poliol iniciador no es crítica y puede variar en proporciones grandes. Esta relación rige el índice de hidroxilo del poliéter-poliol que resulta.

10 El catalizador de oligomerización puede ser uno cualquiera de los catalizadores ácidos conocidos para este tipo de reacción. No obstante se utiliza, de preferencia, el trifluoruro de boro, en estado libre o complejoado.

15 Pueden ser obtenidos igualmente, éteres di- y poliglicídílicos de los oligómeros bromados de la epíclorhidrina, por bromación molecular parcial o total de éteres di- o poliglicídílicos de los oligómeros insaturados de la epíclorhidrina obtenidos por deshidrocloración en medio alcalino de los poliéteres-polioses clorados insaturados que resultan de la oligomerización catalítica de la epíclorhidrina, iniciada por un compuesto di- o polihidroxilado insaturado.

20 El contenido de halógeno de los poliéteres-polioses según la invención, que presentan todavía insatu-

raciones, puede ser aumentado aún, y por ello la resistencia a la llama de los poliuretanos que derivan, por una bromación parcial o total, de estas insaturaciones. Según esta técnica, se broman poliéteres-polioles insaturados obtenidos por alcoholisis de éteres di- o poliglicidílicos de oligómeros saturados o insaturados de la epiclorhidrina, con intervención de un alcohol alifático insaturado de C₁ a C₅.

El modo de bromación de los poliéteres-polioles y de los éteres glicidílicos no es crítico. Se puede operar de forma conocida por sí, eventualmente en presencia de un catalizador y de un disolvente inerte tal como el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de metileno o el o-diclorobenceno.

La temperatura se mantiene, por lo general, por debajo de 50-60°C.

La cantidad de bromo empleada no es crítica. No obstante se utiliza de preferencia, el bromo en cantidad casi estequiométrica.

Los poliéteres-polioles clorobromados que son particularmente preferidos, responden a la fórmula general de los poliéteres-polioles según la invención, en la que Z representa los radicales $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CHBr}}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CH}_2-$ y R los radicales $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{CH}_3-\underset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$.



Los nuevos poliéteres-polióles halogenados fabricados según el procedimiento de la invención, se caracterizan por la ausencia de grupos clorhidrónicos e hidroxilados primarios terminales. Presentan una viscosidad comparable a la de los oligómeros no modificados de la epiclorhidrina, se dejan emplear con facilidad y son, por otra parte, aptos para el almacenamiento bajo la forma de premezclas que contengan compuestos aminados.

Debido al hecho de estas propiedades particulares, los poliéteres-polióles halogenados fabricados según el procedimiento de la invención, convienen particularmente a la fabricación de espumas de poliuretano rígidas y semi-rígidas, resistentes al fuego.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla no obstante. Los ejemplos 1 a 3 se refieren a la fabricación de poliéteres-polióles clorados por alcoholisis, con intervención de alcohol metílico, de éteres di- o respectivamente triglicídicos, de oligómeros de la epiclorhidrina, obtenidos por adición de epiclorhidrina sobre etilenglicol (ejemplos 1 y 2) y, respectivamente, la glicerina (ejemplo 3).

Los ejemplos 4 y 5 se refieren a la fabricación de poliéteres-polióles de clorobromados por alcoholisis con intervención de alcohol metílico, de éteres diglicídicos de oligómeros insaturados bromados de la epiclorhi

drina, obtenidos por bromación parcial de los productos que resultan de la adición de la epíclorhidrina sobre el 2-butino-1,4-diol.

5 Los ejemplos 6 a 8 se refieren a la fabricación de poliéteres-polioles clorados por alcoholisis, con intervención, respectivamente, de los alcoholes terc-butílico, 2-cloroetílico y alílico, de éteres diglicídílicos de oligómeros saturados de la epíclorhidrina, obtenidos por adición de epíclorhidrina sobre
10 etilenglicol.

Las propiedades físicas de los poliéteres-polioles halogenados fabricados conforme a los ejemplos 1 a 8 están indicados en la Tabla 1 que figura más adelante.

Ejemplo 1

15 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol saturado, clorado, cuya masa molecular se eleva a 515,5, caracterizado porque
 $Z = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $R = -\text{CH}_3$ y $\overline{x+y} = 1,5$.

20 En un reactor de vidrio de 2 litros, sumergido en un baño de aceite provisto de termostato, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se introduce a temperatura ambiente 500 g, o sea 1,10 moles, del éter diglicídílico derivado de epíclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del producto resultante de la adición de 5 moles de epíclorhidrina sobre
25

1 mol de etilenglicol, así como 350 gramos de metanol y 1,5 gramos de ácido perclórico en forma de solución acuosa al 70%.

5 Se lleva a ebullición el medio y se mantiene en agitación constante. Después de 1 hora, la valoración del oxígeno oxiránico indica la conversión total del éter diglicidílico. Se deja enfriar entonces la mezcla reaccionante y se neutraliza el ácido por medio de una solución normal de sosa cáustica. Se separa seguidamente 10 el metanol en exceso por evaporación a presión reducida y se recoge un líquido amarillento, muy poco viscoso.

Ejemplo 2

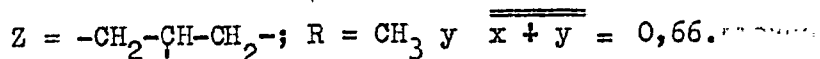
Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol saturado clorado, cuya masa molecular se eleva a 978, caracterizado porque 15 $Z = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $R = \text{CH}_3$ y $x + y = 4$.

Se actúa según un modo operatorio conforme al ejemplo 1, utilizando 500 g, o sea 0,55 moles, del éter diglicidílico derivado de epiclorhidrina, fabricado por 20 deshidrocloración total del producto que resulta de la adición de 10 moles de epiclorhidrina sobre 1 mol de etilenglicol.

Ejemplo 3

Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-triol saturado clorado, cuya masa molecular 25

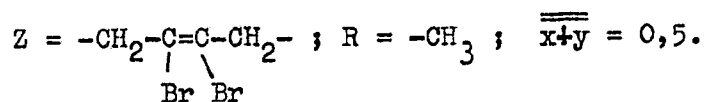
se eleva a 541, caracterizado porque



5 Se actúa según un modo operatorio conforme al ejemplo 1, utilizando 500 g, o sea 1,10 moles, del éter triglicídico derivado de epiclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del producto que resulta de la adición de 5 moles de epiclorhidrina sobre 1 mol de glicerina.

Ejemplo 4

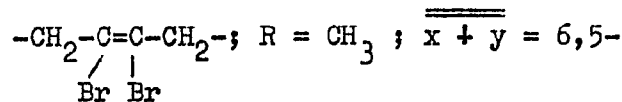
10 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol insaturado clorobromado, cuya masa molecular media se eleva a 514,5, caracterizado porque



15 Se actúa según el modo operatorio del ejemplo 1, utilizando 500 g, o sea 1,1 moles, del éter diglicídico derivado de epiclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del poliéter-diol clorobromado obtenido por bromación parcial del producto resultante de la adición de 3 moles de epiclorhidrina sobre 1 mol de 2-butino-1,4-diol.

Ejemplo 5

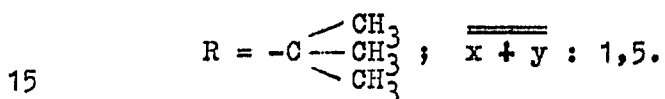
25 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol insaturado clorobromado, cuya masa molecular se eleva a 1624,5, caracterizado porque $Z =$



5 Se actúa según un modo operatorio conforme al del ejemplo 1, utilizando 500 g, o sea 0,32 moles, del éter diglicidídico derivado de epiclorhidrina, fabricado por deshidrocloración total del poliéter-diol clorobromado obtenido por bromación parcial del producto resultante de la adición de 15 moles de epiclorhidrina sobre 1 mol de 2-butino-1,4-diol.

10 Ejemplo 6

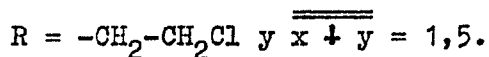
Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol saturado clorado, cuya masa molecular se eleva a 599,5, caracterizado porque $Z = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;



Se actúa según un modo operatorio conforme al ejemplo 1, utilizando 625 g de alcohol tero-butílico, en lugar del alcohol metílico.

Ejemplo 7

20 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol saturado clorado, cuya masa molecular se eleva a 612,5, caracterizado porque $Z = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;



25 Se actúa según un modo operatorio conforme al ejemplo 1, utilizando 500 g de 1-cloro-etan-2-ol en lugar

del alcohol metílico.

Ejemplo 8

5 Este ejemplo se refiere a la fabricación de un poliéter-diol insaturado clorado, cuya masa molecular se eleva a 567,5, caracterizado porque $Z = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $R = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $x + y = 1,5$.

10 Se actúa según un modo operatorio conforme al ejemplo 1, utilizando 700 g de alcohol alílico y 1,5 g de eterato de trifluoruro de boro en lugar, respectivamente, del metanol y del ácido perclórico.

T A B L A 1

Nº del ejemplo	Viscosidad, 25°C, poises	Indice de hidroxilo, mg de KOH/g de poliol		Carbono		Análisis elemental, g/kg											
		Calc.	Medido	Calc.	Medido	Oxígeno		Hidrógeno		Cloro		Bromo					
						Calc.	Medido	Calc.	Medido	Calc.	Medido	Calc.	Medido				
1	11	217	217	442	440	279	273	72	71	207	213	-	-				
2	63	115	123	417	420	229	225	63,5	64	290,5	289	-	-				
3	41	311	303	466	460	325	320	78	75	131	138	-	-				
4	36	218	207	350	353	218	215	52	50	69	73	311	301				
5	344	69	74	377	375	187	188	54	53	284	286	98	91				
6	82	187	185	500	495	240	235	82	80	178	182	-	-				
7	61	183	175	411	405	235	238	64	67	290	285	-	-				
8	8	197	199	486	483	254	250	72	70	188	192	-	-				

T A B L A 1

Nº del ejemplo	Viscosidad, 25°C, poises	Indice de hidroxilo, mg de KOH/g de poliol		Carbono		Anál
				Calc.	Medido	Calc.
		Calc.	Medido	Calc.	Medido	Calc.
1	11	217	217	442	440	279
2	63	115	123	417	420	229
3	41	311	303	466	460	325
4	36	218	207	350	353	218
5	344	69	74	377	375	187
6	82	187	185	500	495	240
7	61	183	175	411	405	235
8	8	197	199	485	483	254

Análisis elemental, g/kg							
Oxígeno		Hidrógeno		Cloro		Bromo	
Calc.	Medido	Calc.	Medido	Calc.	Medido	Calc.	Medido
279	273	72	71	207	213	-	-
229	225	63,5	64	290,5	289	-	-
325	320	78	75	131	138	-	-
218	215	52	50	69	73	311	301
187	188	54	53	284	286	98	91
240	235	82	80	178	182	-	-
235	238	64	67	290	285	-	-
254	250	72	70	188	192	-	-

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 24 de Octubre de 1.973, bajo el N^o 7338186, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

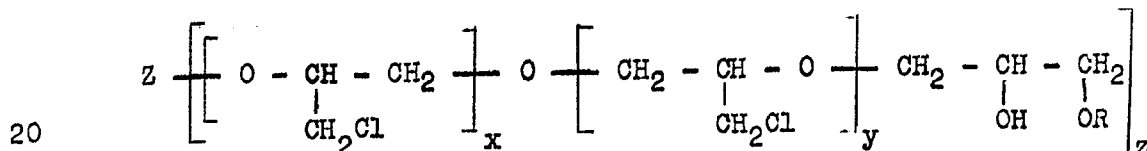
REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

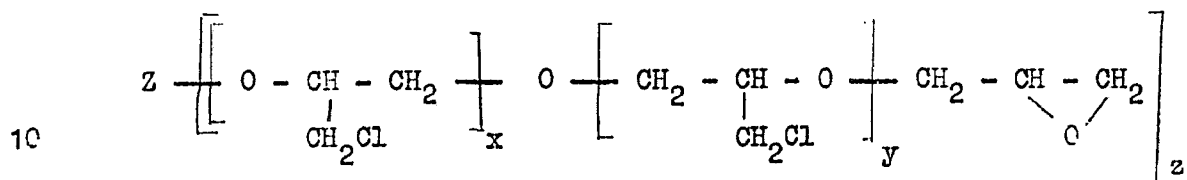
1ª.- Procedimiento para la fabricación de nuevos poliéteres-poliolios de fórmula general:



en la que z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 7 tales que el valor medio $\overline{x+y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 7 y que $\overline{z(x+y)}$, donde $\overline{x+y}$ representa el valor medio de

25

x + y en toda la molécula, está comprendido entre 1 y 42, Z representa un radical alifático de valencia z de C₂ a C₆ y R representa un radical alifático monovalente de C₁ a C₅, caracterizado porque se alcoholizan, con intervención de alcoholes alifáticos monovalentes de C₁ a C₅, éteres poliglicídílicos de oligómeros de la epíclorhidrina que responden a la fórmula:



2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza de 1 a 2 volúmenes de alcohol alifático monovalente de C₁ a C₅, por volumen de éter di- o poliglicídílico.

15

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la alcoholisis se efectúa en presencia de un catalizador ácido escogido entre el grupo que comprende los ácidos de Lewis y de Brönsted.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el catalizador ácido es el ácido perclórico.

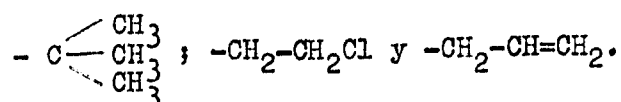
20

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol alifático monovalente responde a la fórmula ROH en la que R re-

25

presenta un radical alifático monovalente, saturado o insaturado, eventualmente halogenado, de C₁ a C₅.

5 6a.- Procedimiento según la reivindicación 5a, caracterizado porque R se escoge entre el grupo de radicales que comprenden los radicales -CH₃;



10 7a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque Z representa el radical bivalente -CH₂-CH₂-.

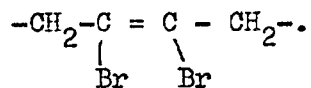
8a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque Z representa el radical trivalente -CH₂-CH-CH₂-.

15 9a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque Z representa el radical bivalente clorado $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-$
|
CH₂-

20 10a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque Z representa un radical alifático bromado saturado o insaturado, de valencia z de C₂ a C₆.

25 11a.- Procedimiento según la reivindicación 9a, caracterizado porque Z representa el radical bivalente -CH₂-CH-CH-CH₂-.
| |
Br Br

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª,
caracterizado porque Z representa el radical bivalente



5 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque Z representa un radical alifático
insaturado de valencia z de C₂ a C₆.

14ª.- Procedimiento para la fabricación de nue-
vos poliéteres-polióles.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

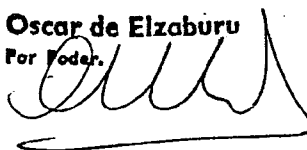
Esta Memoria consta de veintinna hojas escritas
a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 30. JUN 1976

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.



16.6.76
IAG/