

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A 1
	21	431.042	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		15-10-74	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 21 NUMERO 406.534	62 FECHA 15-10-73	63 PAIS Estados Unidos
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F//C09K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS.		
71 SOLICITANTE (ES) EURANE-EUROPEENNE DU POLYURETHANE, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 9, rue Wëber, PARIS, 16ème, FRANCIA		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU		

1 El presente invento se refiere a dispersiones de co-
polímeros injertados que se pueden utilizar para la prepara-
ción de composiciones de uretanos que retrasan la propagación
del fuego. Más particularmente, el invento se refiere a dis-
5 dispersiones de copolímeros injertados preparados por polimeri-
zación in situ de monómeros o de mezclas de monómeros que
contienen fósforo o fósforo y halógeno con un poliol insatura-
do en presencia de un catalizador de radicales libres.

10 Las dispersiones de copolímeros injertados que se ob-
tienen a partir de monómeros vinílicos y de polieterpolioles
son conocidas y se describen principalmente en las patentes
de los Estados Unidos de América No. 3.383.351 y 3.652.639.

15 De acuerdo con el presente invento, se obtienen dis-
persiones de copolímeros injertados por polimerización in situ
de monómeros vinílicos que contienen fósforo y/o fósforo y
halógeno en un poliol que comprende, por mol, de 1,0 a 2,5
moles aproximadamente de insaturación, denominado a continua-
ción "poliol no saturado".

20 Estas dispersiones de copolímeros injertados se ob-
tienen por injertado simultáneo de un monómero o de una mez-
cla de monómeros que contienen fósforo o fósforo y halógeno
en presencia de un catalizador de radicales libres sobre un
poliol insaturado a una temperatura superior de la que el ca-
talizador de radicales libres se descompone.

25 Esta temperatura del catalizador fluctua entre 70 y
170°C aproximadamente y preferentemente entre 105 y 135°C.
Los productos obtenidos de este modo tienen una viscosidad
relativamente poco elevada y se prestan a la preparación de
composiciones de uretanos que aminoran la propagación del
30 fuego.

1 Los polioles insaturados utilizados de acuerdo con
el invento pueden obtenerse por reacción de cualquier poliol
clásico con un compuesto orgánico que comprende en conjunto
por lo menos una insaturación etilénica y un radical hidroxilo,
5 lo, carboxilo o epóxido o bien pueden prepararse por medio
de un compuesto orgánico que comprende simultáneamente por
lo menos una insaturación etilénica y un radical hidroxilo,
carboxilo o epóxido interviniendo en la síntesis del poliol.
Unos ejemplos de dichos compuestos orgánicos son los ácidos
10 y anhídridos policarboxílicos insaturados, como el ácido o
el anhídrido maleico, el ácido o el anhídrido fumárico, el
ácido o el anhídrido crotónico, el anhídrido propenilsuccini-
co y los ácidos o anhídridos maleicos halogenados, los alcoho-
lespolihidroxilados insaturados, como el 2-buteno-1,4-diol,
15 alileter de glicerol, alileter de trimetilolpropano, alileter
de pentaeritritol, vinileter de pentaeritritol, dialileter
de pentaeritritol y el 1-buteno-3,4-diol, además los epóxidos
insaturados, como el 3,4-epóxido de 1-vinilciclohexano, el
monóxido de butadieno, el glicidileter de vinilo o 1-viniloxi-
20 2,3-epoxipropano, el metacrilato de glicidilo y el óxido de
3-aliloxipropileno o glicidileter de alilo. Cuando un ácido
o anhídrido policarboxílico sirve para incorporar una insa-
turación en los polioles, es necesario hacer reaccionar el
poliol insaturado con un óxido de alquileo, el cual es pre-
25 ferentemente óxido de etileno o de propileno, para sustituir
los radicales carboxilo por los radicales hidroxilo antes de
la utilización de acuerdo con el invento. La cantidad de óxi-
do de alquileo utilizada con miras a bajar el índice de ácido
del poliol insaturado es de 1 aproximadamente como máximo.
30 Los polioles típicos adecuados para los fines del invento son

1 clásicos. Se obtienen a menudo por condensación catalítica
de un óxido de alquileo o de una mezcla de óxidos de alqui-
leno simultánea o sucesivamente con un compuesto orgánico
que comprende como mínimo 2 átomos de hidrógeno activos, como
5 se ha mencionado en las patentes de los Estados Unidos de
América No. 1.922.451; 3.190.927 y 3.346.557.

 Unos polioles representativos son principalmente los
poliesteres polihidroxilados, los polialquilenpolieterpolioles,
los poliuretanos con varios radicales hidroxilo terminales,
10 los compuestos fosforados polihidroxilados y los productos
de adición de óxidos de alquileo sobre los politioéteres
polihidroxilados, los poliacetales, los polioles y tioles ali-
fáticos, el amoniaco y las aminas, principalmente las aminas
aromáticas, alifáticas o heterocíclicas, eventualmente sus
15 mezclas. Los productos de adición de óxidos de alquileo sobre compues-
tos que contienen un número de dos o más radicales distintos de las
clases anteriormente mencionadas son adecuados también, así
como los aminoalcoholes que contienen un radical amino y un
radical hidroxilo. Igualmente, es posible utilizar los pro-
20 ductos de adición de óxidos de alquileo sobre compuestos
que tienen un radical tiol y un radical hidroxilo, al igual
que sobre compuestos que tienen un radical amino y un radical
tiol.

 Cualquier poliester hidroxilado apropiado es adecuado,
25 como lo son los obtenidos de ácidos policarboxílicos y de
alcoholes polihidroxilados. Es posible utilizar cualquier
ácido policarboxílico conveniente, como el ácido oxálico,
ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adí-
pico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido
30 sebácico, ácido brasilico, ácido tapsico, ácido maleico, ácido

1. fumárico, ácido glutacónico, ácido α -hidromucónico, ácido β -
hidromucónico, ácido α -butil- α -etilglutárico, ácido α - β -die-
tilsuccinico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido
hemimelitico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxilico. Es posible
5 utilizar cualquier alcohol polihidroxiado adecuado tanto de
carácter alifático como de carácter aromático, como el etilen-
glicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,4-
butilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el 1,2-butilenglicol,
el 1,5-pentanodiol, el 1,4-pentanodiol, el 1,3-pentanodiol,
10 el 1,6-hexanodiol, el 1,7-heptanodiol, el glicerol, el 1,1,1-
trimetilolpropano, el 1,1,1-trimetiloletano, el hexano 1,2,6-
triol, el α -metilglucosido, el pentaeritritol y el sorbitol.
Por "alcohol polihidroxiado", se entienden igualmente los
compuestos que se derivan del fenol, como el 2,2-(4,4'-hidroxi-
15 fenil)propano, llamado corrientemente Bisfenol A.

Es posible utilizar cualquier polialquilen-polieter-
poliol apropiado como producto de polimerización de un óxido
de alquileno o de un óxido de alquileno con un alcohol poli-
hidroxilado que tiene de 2 a 6 radicales hidroxilo. Es posi-
20 ble utilizar cualquier alcohol polihidroxiado tal como los
mencionados anteriormente para la preparación de poliesteres
hidroxilados. Puede utilizarse cualquier óxido de alquileno
adecuado, como lo son el óxido de etileno, óxido de propileno,
óxido de butileno, óxido de amileno, otros copolímeros hete-
25 rogeneos o en bloques de estos óxidos. Los polialquilen-poli-
eterpolioles pueden obtenerse a partir de otros compuestos
de partida tales como el tetrahidrofurano y los copolímeros
de óxidos de alquileno sobre el tetrahidrofurano, las epi-
halohidrinas, como la epiclorhidrina, y los óxidos de aral-
30 quileno, como el óxido de estireno. Los polialquilen-poli-

1. eterpolioles pueden comprender radicales hidroxilo primarios
o secundarios y, preferentemente, son unos polieteres obteni-
dos de óxidos de alquileno que tienen de 2 a 6 átomos de car-
bono tales como los polioxietilenglicoles, los polioxipropi-
5 lenglicoles y los polioxibutilenglicoles. Los polialquilen-
polieterpolioles pueden obtenerse por cualquier procedimiento
conocido, por ejemplo el descrito por Wurtz en 1859 y en la
"Encyclopedia of Chemical Technology", volumen 7, páginas
257 a 262, publicada por "Interscience Publishers Inc. (1951)
10 o en la Patente de los Estados Unidos de América No. 1.922.459.
Los polieteres preferidos son principalmente los productos
de adición de óxidos de alquileno de trimetilolpropano, gli-
cerol, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, propilenglicol y
2,2-(4,4'-hidroxifenil)propano, teniendo además sus mezclas
15 un peso equivalente de 250 a 5.000.

Unos politioeteres polihidroxilados apropiados los
cuales pueden condensarse con los óxidos de alquileno son
principalmente el producto de condensación del tiodiglicol o
el producto de reacción de un alcohol dihidroxilado, tal como
20 uno de los mencionados anteriormente para la síntesis de los
poliesteres hidroxilados, con cualquier tioeterglicol apropia-
do.

El poliéster hidroxilado puede ser también un polies-
teramida tal como se obtiene por adición de una cierta canti-
25 dad de amina o de aminoalcohol en los reactivos que sirven
para la preparación de este poliéster. Así, pueden obtenerse
unas poliesteramidas por condensación de un aminoalcohol tal
como la etanolamina con los ácidos policarboxílicos menciona-
dos anteriormente, o bien pueden prepararse con ayuda de los
30 mismos reactivos que los formadores del poliéster hidroxilado,

1 formándose solamente una parte de los reactivos por una diamina tal como la etilendiamina.

5 Los compuestos de fósforo que contienen polihidroxilo que pueden utilizarse son principalmente los compuestos mencionados en la patente de los Estados Unidos de América No. 3.639.542. Los compuestos de fósforo que contienen polihidroxilo preferidos se obtienen a partir de óxidos de alquileo y de ácidos de fósforo con una equivalencia de P_2O_5 del 72 al 95% aproximadamente.

10. Unos poliacetales adecuados que pueden condensarse con óxidos de alquileo son principalmente los productos de reacción del formaldehído o de otro aldehído adecuado con un alcohol dihidroxilado o un óxido de alquileo tal como los anteriormente mencionados.

15 Unos tioles alifáticos apropiados que pueden condensarse con óxidos de alquileo son principalmente los alcanotioles que comprenden por lo menos dos radicales tiol tales como el 1,2-etanoditiol, el 1,2-propanoditiol, el 1,3-propanoditiol y el 1,6-hexanoditiol, además de los alcanotioles, como el 2-buten-1,4-ditiol y los alquinotioles, como el 3-hexin-1,6-ditiol.

20 Unas aminas apropiadas que pueden condensarse con óxidos de alquileo son principalmente las aminas aromáticas, como la anilina, la o-cloroanilina, la p-aminoanilina, la 1,5-diaminonaftaleno, la metilendianilina, los productos de condensación de la anilina y del formaldehído y el 2,4-diaminotolueno, además de las aminas alifáticas, como la metilamina, la triisopropanolamina, la etilendiamina, la 1,3-propilendiamina, la 1,4-butilendiamina y la 1,3-butilendiamina.

30 Como ya se ha indicado, para introducir los radica-

1 les insaturados necesarios en los polioles útiles como mate-
riales de partida para el invento, el compuesto orgánico que
comprende simultáneamente por lo menos una insaturación eti-
lénica y un radical hidroxilo, carboxilo o epóxido puede in-
5 corporarse a la mezcla de reacción que forma el polioliol o bien
la insaturación resulta de la reacción de un polioliol clásico
con este compuesto orgánico. Para obtener los polioles insa-
turados útiles para los fines del invento, se toman de 1,0
a 2,5 moles aproximadamente y preferentemente de 1,5 a 2,5
10 moles de compuesto orgánico, por mol de polioliol. La prepara-
ción de los polioles insaturados utilizados de acuerdo con
el invento se realiza según unos procedimientos clásicos tales
como los descritos en las patentes de los Estados Unidos de
América No. 3.275.606 y 3.280.077. Por regla general, estos
15 procedimientos exigen una temperatura de reacción de 0 a 130°C.
Es posible utilizar catalizadores tanto ácidos, como los áci-
dos de Lewis, como básicos, como los hidróxidos de metales
alcalinos. Además, puede realizarse un reacción sin cataliza-
dor a una temperatura de 50 a 200°C.

20 Como ya se ha indicado, los copolímeros injertados
del invento se preparan por polimerización in situ de los
polioles insaturados mencionados anteriormente con monómeros
de insaturación etilénica de los cuales por lo menos uno con-
tiene fósforo o halógeno. Sin embargo, cuando se emplea acril-
25 nitrilo, la mezcla de monómeros no excede del 50% de acril-
nitrilo, basado en el total de monómeros empleados. Unos mo-
nómeros de insaturación etilénica representativos adecuados
para los fines del invento son principalmente el butadieno,
el isopreno, el 1,4-pentadieno, el 1,6-hexadieno, el 1,7-oc-
30 tadieno, el estireno, el α -metilestireno, el 2,4-dimetilesti-

1 reno, el etilestireno, el isopropilestireno, el butilestireno,
no, el fenilestireno, el metilestireno, el ciclohexilestireno,
el bencilestireno, etc.; otros estirenos substituidos, como
5 el cloroestireno, el 2,5-dicloroestireno, el bromoestireno,
el fluoroestireno, el trifluorometilestireno, el yodoestireno,
el cianoestireno, el 4-vinilbenzoato de metilo, el fenoxiesti-
reno, el sulfuro de fenilo y de p-vinilfenilo, el óxido de p-
vinilfenilo y de fenilo, etc.; los monómeros acrílicos y acrí-
licos substituidos, como el acrilonitrilo, el ácido acrílico,
10 el ácido metacrilico, el acrilato de metilo, el acrilato de
2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacri-
lato de metilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato
de bencilo, el metacrilato de isopropilo, el metacrilato de
octilo, el metacrilonitrilo, el α -cloroacrilato de metilo,
15 el α -etoxiacrilato de etilo, el α -acetaminoacrilato de metilo,
el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acri-
lato de fenilo, el metacrilato de fenilo, el α -cloroacriloni-
trilo, el N,N-dimetilacrilamida, el N,N-dibencilacrilamida, el
N-butilacrilamida, el metacrililformamida, etc.; los esterres
20 vinilicos, los éteres vinilicos, las vinilcetonas, etc., como
el acetato de vinilo, el cloroacetato de vinilo, el alcohol
vinilico, el butirato de vinilo, el acetato de isopropenilo,
el formiato de vinilo, el acrilato de vinilo, el metacrilato
de vinilo, el metoxiacetato de vinilo, el benzoato de vinilo,
25 el yoduro de vinilo, el viniltolueno, el vinilnaftaleno, el
bromuro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el bromuro de vi-
nilideno, el 1-cloro-1-fluoretileno, el fluoruro de vinilideno,
el eter metilico de vinilo, el eter etilico de vinilo, los
éteres propilicos de vinilo, los esterres butilicos de vinilo,
30 el eter 2-etilhexilico de vinilo, el eter fenilico de vinilo,

1 el éter 2-metoxietílico de vinilo, el metoxibutadieno, el
éter 2-butoxietílico de vinilo, el 3,4-dihidro-1,2-pirano,
el éter 2-butoxi-2'-viniloxietílico de etilo, el éter 2-etil-
mercaptoetílico de vinilo, la vinilmetilcetona, la viniletil-
5 cetona, los vinilfosfonatos tales como el vinilfosfonato de
bis(β -cloroetilo), la vinilfenilcetona, el sulfuro de vinilo
y de etilo, la sulfona de vinilo y de etilo, la N-metil-N-
vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona, el vinilimidazol, el
sulfuro de divinilo, el sulfóxido de divinilo, la sulfona de
10 divinilo, el vinilsulfonato sódico, el vinilsulfonato de me-
tilo, el N-vinilpirrol, etc.; el fumarato de dimetilo, el
maleato de dimetilo, el ácido maleico, el ácido crotónico,
el ácido fumárico, el ácido itacónico, el itaconato de mono-
metilo, el metacrilato de t-butilaminoetilo, el metacrilato
15 de dimetilaminoetilo, el acrilato de glicidilo, el alcohol
alílico, los monoésteres de glicoles y del ácido itacónico,
el diclorobutadieno, la vinilpiridina, etc. Todos los monó-
meros polimerizables conocidos son adecuados y los compues-
tos anteriormente mencionados son ejemplos ilustrativos pero
20 no limitativos de los monómeros adecuados para los fines del
invento.

La cantidad de monómero de insaturación etilénica
que interviene en la polimerización está comprendida general-
mente entre 1 y 50% y preferentemente entre el 2 y el 40% del
25 peso del poliol insaturado. Esta polimerización se realiza
por adición simultánea y a velocidad constante del monómero
y de un catalizador de radicales libres al poliol insaturado
a una temperatura de 80 a 175°C aproximadamente y preferen-
temente de 105 a 135°C. Eventualmente, el catalizador puede
30 dispersarse en una parte del poliol y a continuación añadirse

1 con el monómero al resto del poliol insaturado.

La concentración de catalizador es igualmente crítica para los fines del invento y puede variar entre el 0,5 al 10% aproximadamente y preferentemente entre el 1 y el 5% aproximadamente del peso del monómero.

Unos ejemplos útiles de catalizadores son los catalizadores de radicales libres clásicos para la polimerización vinílica como los peróxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compuestos azoicos, etc.; principalmente el peróxido de hidrógeno, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de acetilo, el hidroperóxido de benzoilo, el hidroperóxido de t-butilo, el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de butirilo, el hidroperóxido de diisopropilbenzeno, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de para-mentano, el peróxido de diacetilo, el peróxido de di- α -cumilo, el peróxido de dipropilo, el peróxido de diisopropilo, el peróxido de butilo y de t-butilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de difuroilo, el peróxido de ditrifenilmetilo, el peróxido de bis(p-metoxibenzoilo), el peróxido de p-monometoxibenzoilo, el peróxido de rubreno, el ascaridol, el peroxi- benzoato de t-butilo, el peroxitereftalato de dietilo, el hidroperóxido de propilo, el hidroperóxido de isopropilo, el hidroperóxido de n-butilo, el hidroperóxido de t-butilo, el hidroperóxido de ciclohexilo, el hidroperóxido de trans-decalina, el hidroperóxido de α -metilbencilo, el hidroperóxido de α -metil- α -etilbencilo, el hidroperóxido de tetralina, el hidroperóxido de trifenilmetilo, el hidroperóxido de difenilmetilo, el α, α -azo-2-metilbutironitrilo, el α, α' -2-metilheptonitrilo, el 1,1'-azo-1-ciclohexanocarbonitrilo, el α - α' -azo-isobutirato de dimetilo, el ácido 4,4'-azo-4-cianopenta-

1 noico, el azobis(isobutironitrilo), el ácido persuccinico, el peroxidicarbonato de diisopropilo, etc., una mezcla de catalizadores puede también utilizarse. El azobis(isobutironitrilo) es el catalizador preferido.

5 De acuerdo con una forma de realización preferida del invento, se polimeriza del 2 al 40% en peso de vinilfosfonato de bis(β -cloroetilo) y del 2 al 40% en peso de cloruro de vinilideno, sobre la base del peso del poliol insaturado, en un poliol insaturado, en presencia de 1 a 5% en peso de
10 azobis(isobutironitrilo), sobre la base del peso del poliol, a una temperatura de 105 a 135°C. El producto resultante tiene un índice de hidroxilo del 43,0, un contenido en fósforo del 2,3%, un contenido en cloro del 6,6% y una viscosidad a 25°C de 2.275 centipoises.

15 De acuerdo con otra forma de realización preferida del invento, se utilizan las dispersiones de copolímeros injertados anteriormente mencionadas para la preparación de composiciones de poliuretanos y particularmente de poliuretanos expandidos. Los poliuretanos resultantes acusan una
20 marcada mejora de la resistencia a la propagación del fuego sin degradación sensible de sus demás propiedades físicas. Estos poliuretanos se obtienen generalmente por reacción de las dispersiones de copolímeros injertados con un poliisocianato orgánico, eventualmente en presencia de un suplemento
25 de compuestos polihidroxilados y de agentes de alargamiento de cadena, de catalizadores, de agentes tensio-activos, de estabilizantes, de foroforos, de cargas y de pigmentos. Unos procedimientos adecuados para la preparación de poliuretanos celulares se facilitan en la patente de los Estados Unidos
30 de América No. 24.514 rehabilitada que hace mención igualmen-

1 te del equipo necesario para este fin. Cuando se añade agua
como agente foroforo, es posible utilizar un exceso corres-
pondiente de isocianato para la reacción con el agua que pro-
duce el dióxido de carbono. Igualmente es posible preparar
5 los poliuretanos por un procedimiento con prepolímero, según
el cual se hace reaccionar un exceso de poliisocianato orgá-
nico, en una primera etapa, con el poliol del invento para
obtener un prepolímero con radicales isocianato libres, que
se hacen a continuación reaccionar, en una segunda etapa,
10 con agua para obtener el polímero expandido. Alternativamente,
los diversos reactivos pueden hacerse reaccionar en una etapa
según el procedimiento en un tiempo de producción de los
poliuretanos. Por otra parte, es posible sustituir el agua
por hidrocarburos de bajo punto de ebullición, como el pen-
15 tano, el hexano, el heptano, el penteno y el hepteno, compues-
tos azoicos, como el azo-hexahidrobenzodinitrilo, hidrocarburo-
ros halogenados, como el diclorodifluorometano, el tricloro-
fluorometano, el diclorodifluoretano, el cloruro de vinilideno
y el cloruro de metileno como agentes foroforos.

20 Unos poliisocianatos orgánicos que pueden utilizarse
son principalmente los poliisocianatos aromáticos, alifáticos
y cicloalifáticos, al igual que sus combinaciones. Unos ejem-
plos de ellos son los diisocianatos tales como el 1,3-diisocia-
natobenceno, el 2,4-diisocianatotolueno, el 2,6-diisocianato-
25 tolueno, el 1,4-diisocianatobutano, el 1,4-diisocianatociclo-
hexano, los diisocianatohexahidrotoluenos isómeros, el 1,5-
diisocianatonaftaleno, el 2,4-diisocianato-1-metoxibenceno,
el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, el 4,4'-diisocianatobife-
nilo, el 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetoxibifenilo, el 4,4'-di-
30 isocianato-3,3'-dimetilbifenilo y el 4,4'-diisocianato-3,3'-

1. dimetildifenilmetano; los triisocianatos, como el 4,4',4"-tri-
isocianatotrifenilmetano, los polimetileno-polifenilisociana-
tos y el 2,4,6-triisocianatotolueno, además los tetraisociana-
tos, como el 2,2',5,5'-tetraisocianato-4,4'-dimetildifenilme-
5. tano. El diisocianatotolueno, el 4,4'-diisocianatodifenilme-
tano y el polimetileno-polifenilisocianato son particularmente
útiles debido a sus propiedades y facilidad de obtenerlos.

También es posible utilizar según el invento poliiso-
cianatos brutos, como el diisocianatotolueno bruto resultante
10 de la fosgenación de una mezcla de diaminotoluenos o el di-
isocianatodifenilmetano bruto que se obtiene por fosgenación
de la difenilmetildiamina bruta. Los diisocianatos brutos o
inalterados preferidos son los que se mencionan en la patente
de los Estados Unidos de América No. 3.215.652.

15. Como ya se ha indicado, las dispersiones de copolíme-
ros injertados se utilizan preferentemente con otro compuesto
polihidroxilado de tipo corriente. Los diversos compuestos
polihidroxilados descritos anteriormente para la preparación
de las dispersiones de copolímeros injertados del invento
20 pueden utilizarse con los polioles insaturados para la prepa-
ración de poliuretanos que son objeto de la presente inven-
ción.

Unos agentes de alargamiento de cadena que pueden u-
tilizarse para la preparación de las composiciones de poliu-
retanos del invento son principalmente los compuestos que
25 tienen como mínimo dos radicales funcionales que llevan áto-
mos de hidrógeno activos, como agua, hidrazina, las diaminas
primarias y secundarias, los aminoalcoholes, los aminoácidos,
los hidroxiácidos, los glicoles y sus mezclas. Una clase pre-
30 ferida de agentes de alargamiento de cadena incluye agua y

1 diaminas primarias y secundarias que reaccionan más fácilmente con el prepolímero que con el agua, tales como la fenilendiamina, la 1,4-ciclohexano-bis(metilamina), la etilendiamina, la N,N'-di-(2-hidroxi-propil)etilendiamina, la piperazina, la
5 2-metilpiperazina, la morfolina y el dodecahidro-1,4,7,9b-tetraazafenoleno.

 Es posible utilizar cualquier catalizador apropiado principalmente de las aminas terciarias, por ejemplo la trietilendiamina, la N-metilmorfolina, la N-etilmorfolina, la
10 dietiletanolamina, la N-copramorfolina, la 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, la 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, la N-dimetil-N'-metilisopropilpropilendiamina, la N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina, la dimetilbencilamina, etc. Otros catalizadores apropiados son, por ejemplo, los compuestos de estaño, como el cloruro de estaño, las sales de estaño de ácidos carboxílicos, como el di-2-etilhexoato de dibutilestaño, los alcoholatos de estaño, como el octoato de estaño, además de otros diversos compuestos organometálicos tales como los mencionados en la patente de los Estados Unidos No. 2.846.403.

20 Un agente humectante o agente tensio-activo se necesita generalmente para la preparación de un poliuretano expandido de alta calidad conforme al invento porque en su ausencia, el polímero expandido se aplasta o contiene células irregulares altamente voluminosas. Numerosos agentes humectantes se han
25 revelado satisfactorios. Se prefieren los agentes humectantes y tenso-activos no iónicos. Entre estos, los agentes tenso-activos no iónicos resultantes de la adición secuencial de óxido de propileno, a continuación el óxido de etileno sobre propilenglicol, al igual que las organosiliconas sólidas y
30 líquidas se han revelado particularmente favorables. Otros

1 agentes tenso-activos útiles, aunque no preferidos, son los
éteres polietilenglicólicos de alcoholes de cadena larga, las
sales de aminas terciarias o de alquilaminas de esteres sul-
fúricos ácidos de radicales largos alquilo, de ácidos alquil-
5 sulfónicos y de ácidos alquilarilsulfónicos.

El invento se ilustra por los ejemplos siguientes en
los cuales las partes son en peso, salvo indicación contraria.

EJEMPLO 1.

(A) Preparación de un polietesterpoliol insaturado.

10 En un reactor de acero inoxidable limpio y seco, pur-
gado con nitrógeno, el cual está provisto de un termómetro,
un agitador, una entrada de nitrógeno y un intercambiador de
calor, se introducen 219,7 kg de un poliol con un peso mole-
cular de 3.000, obteniéndose por condensación óxido de propi-
15 leno sobre glicerol en presencia de hidróxido potásico (7%
del peso del glicero). El reactor se calienta a 103°C, des-
pués se le purga durante 30 minutos bajo una presión de 10 mm
de mercurio, después de lo cual se le enfria a 35°C aproxima-
damente y se introduce en él 10,90 kg de anhídrido maleico.
20 Se cierra el reactor, se realiza en él el vacío hasta 10 mm
de mercurio o menos, se pone en funcionamiento el agitador
y se verifica el vacío. Se restablece la presión por medio
de nitrógeno y se lleva a 75 mm de mercurio. Se realiza de
nuevo el vacío hasta 10 mm de mercurio o menos. A continua-
25 ción se calienta el reactor a 175°C. A continuación se aña-
den 19,07 kg de óxido de propileno tan rápidamente como sea
posible durante el calentamiento. La mezcla de reacción se
agita durante 11 horas a 175°C. Al término de la reacción,
se enfria el reactor a 100°C y se elimina el producto de los
30 constituyentes volátiles durante 1 hora bajo una presión de

1 10 mm de mercurio como máximo. El producto, que es un líquido
de color claro, tiene una viscosidad Brookfield de 1.200
centipoises a 25°C, un índice de hidroxilo de 54 y un conte-
nido en anhídrido maleico de 1,4 a 1,5 moles por 3.200 partes
5 de poliol.

(B) Preparación de un copolímero injertado transparente

En un matraz de reacción provisto de un agitador, un
termómetro, un condensador de reflujo, una entrada de nitró-
geno y dos ampollas de admisión calibradas, se introducen 200
10 g del poliol insaturado preparado como anteriormente. Se pur-
ga el balón con nitrógeno y se calienta a 125°C bajo agitación
mientras que se hace pasar por el mismo una ligera corriente
de nitrógeno. Manteniendo la agitación, se añaden a una velo-
cidad constante, en 65 minutos, 46,6 g de vinilfosfonato de
15 bis(β -cloroetilo) mientras se mantiene una ligera corriente
de nitrógeno. Simultáneamente, se añade al contenido del reac-
tor, a una velocidad constante durante 92 minutos, una suspen-
sión de 4,7 g de azobis(isobutironitrilo) en 135 g del poliol
insaturado. La mezcla de reacción se agita a 120°C durante
20 40 minutos y a continuación se eliminan los constituyentes
volátiles durante 30 minutos a 120°C. El producto es un líqui-
do amarillo claro que tiene una viscosidad Brookfield de
12.000 centipoises a 25°C, un índice de hidroxilo de 47,8,
un contenido en fósforo de 1,7% y un contenido en cloro de
25 3,6%.

EJEMPLO 2.

Se introducen 336 g de un poliol insaturado preparado
como se ha descrito en el ejemplo 1 en un matraz de reacción
de 1 litro provisto de un agitador, un termómetro, un conden-
sador de reflujo refrigerado por agua, una entrada de nitró-
30

1 geno y dos bombas de laboratorio para la admisión de cantida-
des medidas de una corriente monómera y de una corriente de
azobis(isobutironitrilo). Después de haber purgado el reactor
5 cuidadosamente con nitrógeno, se introducen en el de manera
constante y continua una mezcla de 58,2 g de vinilfosfonato
de bis(β -cloroetilo) y 26,0 g de estireno constituyendo una
de las corrientes y una suspensión de 4,9 g de azobis(isobu-
tironitrilo) en 164 g del poliol insaturado anteriormente des-
10 crito constituyendo la segunda corriente manteniendo en el
reactor una temperatura de 125 a 130°C. La corriente monómera
se añade durante un periodo de 45 a 60 minutos mientras que
la corriente de azobis(isobutironitrilo) se añade de 8 a 15
minutos más que el monómero. Al término de la admisión de la
corriente de azobis(isobutironitrilo), se mantiene la mezcla
15 de reacción durante 1 hora a 125-130°C. Se eliminan entonces
de la mezcla de reacción los constituyentes volátiles durante
1 hora a 120-130°C bajo una presión de 10 mm de mercurio. El
producto obtenido tiene un índice de hidroxilo de 47 aproxi-
madamente, una viscosidad Brookfield de 3.000 centipoises
20 aproximadamente a 25°C, un contenido en fósforo de 1,4% y un
contenido en cloro de 2,94%.

EJEMPLO 3.

En un matraz de reacción de 1 litro provisto de un
agitador, un termómetro, un condensador de reflujo refrigera-
do por agua, una entrada de nitrógeno y dos bombas de labora-
25 torio para la admisión de cantidades medidas de una corriente
monómera y una corriente de azobis(isobutironitrilo) se in-
troducen 194 g del poliol insaturado preparado como se ha
descrito en el ejemplo 1. Después de haber purgado el reac-
tor con nitrógeno, se añade al mismo de forma constante y con
30

1 t nua una mezcla de 58,2 g de vinilfosfonato de bis(β -cloro-
etilo) y de 72,8 g de cloruro de vinilideno al mismo tiempo
que una suspensión de 7,7 g de azobis(isobutironitrilo) en
306 g del poliol insaturado descrito en el ejemplo 1. Durante
5 toda la adición, la temperatura se mantiene a 125-130 C. La
corriente monómera se añade en 45 a 60 minutos mientras que
la corriente de azobis(isobutironitrilo) se añade en 8 a 15
minutos más. Al término de la adición de la corriente de azo-
bis(isobutironitrilo), la mezcla de reacción se mantiene du-
10 rante 1 hora a 125-130 C. Se eliminan entonces de la mezcla
de reacción los constituyentes volátiles durante 1 hora a
120-130 C bajo una presión de 10 mm de mercurio. El producto
resultante tiene un índice de hidroxilo de 46,5, una viscosi-
dad Brookfield de 2.100 centipoises a 25 C, un contenido en
15 fósforo de 1,3% aproximadamente y un contenido en cloro de
6,1% aproximadamente.

EJEMPLO 4.

Se introducen 100 g del poliol insaturado preparado
como se ha descrito en el ejemplo 1 en un matraz de reacción de
20 1 litro provisto de un agitador, de un termómetro, de un con-
densador de reflujo refrigerado por agua, de una entrada de
nitrógeno y de dos bombas de laboratorio para la admisión en
cantidades medidas de una corriente monómera y de una corrien-
te de azobis(isobutironitrilo). Después de haber purgado el
25 reactor con nitrógeno y de haberlo calentado hasta 125 C, se
añaden al mismo de forma constante y continua una corriente
de una mezcla de 58,2 g de vinilfosfonato de bis(β -cloroeti-
lo), de 74,6 g de cloruro de vinilideno y de 52 g de estire-
no. En una segunda corriente se añade una suspensión de 10,8
30 g de azobis(isobutironitrilo) en 400 g del poliol insaturado

1 descrito en el ejemplo 1. Durante toda la adición, se mantiene
la temperatura a 125-130°C. La corriente monómera se añade en
45 a 60 minutos y la corriente de azobis(isobutironitrilo) en
8 a 15 minutos más. Al término de la adición de la corriente
5 de azobis(isobutironitrilo), se mantiene la mezcla de reacción
durante 1 hora a 125-130°C. Se eliminan entonces de la mezcla
de reacción los constituyentes volátiles durante 1 hora a 120-
130°C bajo una presión de 10 mm de mercurio como máximo. El
producto resultante tiene un índice de hidroxilo de 42, una
10 viscosidad Brookfield de 5.800 centipoises a 25°C, un conteni-
do en fósforo de 1,25% y un contenido en cloro de 5,6%.

EJEMPLO 5.

Se introducen 332g de un poliol insaturado preparado
como se ha descrito en el ejemplo 1 en un matraz de reacción
15 de 1 litro provisto de un agitador, un termómetro, un conden-
sador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y dos
bombas de laboratorio para la admisión de cantidades medidas
de una corriente monómera y de una corriente de azobis(isobu-
tironitrilo). Después de haber purgado el reactor con nitrógeno
y después de haberlo calentado hasta 125°C, se añaden al mismo
20 de forma constante y continúa una corriente de una mezcla de
56 g de vinilfosfonato de bis(β -cloroetilo) y de 19 g de clo-
ruro de vinilideno y simultáneamente una corriente de una mez-
cla de 4,4 g de azobis(isobutironitrilo) y de 172 g del poliol
25 insaturado descrito en el ejemplo 1. Durante toda la adición,
se mantiene la temperatura a 125-130°C. Se añade la corriente
monómera en 53 minutos mientras que la corriente de azobis(iso-
butironitrilo) se añade en 55 minutos aproximadamente. Al tér-
mino de la admisión de la corriente de azobis(isobutironitri-
30 lo), se mantiene la mezcla de reacción durante 1 hora a 125-

1 130°C. A continuación se eliminan de la mezcla de reacción
los constituyentes volátiles durante 1 hora bajo una presión
de 5 mm de mercurio a 130°C aproximadamente. El producto tiene
un índice de hidroxilo de 43, una viscosidad Brookfield de
5 2.275 centipoises a 25°C, un contenido en fósforo de 1,3% y
un contenido en cloro de 3,8%.

EJEMPLO 6.

Se introducen 332 g de un poliol insaturado preparado
como se ha descrito en el ejemplo 1 en un matraz de reacción
10 de 1 litro provisto de un agitador, de un termómetro, de un
condensador refrigerado por agua, de una entrada de nitrógeno
y de dos bombas de laboratorio para la admisión de cantidades
medidas de una corriente monómera y de una corriente de azobis
(isobutironitrilo). Después de haber purgado el reactor con
15 nitrógeno y de haberlo calentado a 125°C, se añade al mismo
de forma constante y continúa una corriente de una solución
de 15 g de estirilfosfonato de bis(hidroxipropilo) en 60 g de
tolueno y simultáneamente una corriente de 4,4 g de azobis(iso-
butironitrilo) en 168 g del poliol insaturado descrito en el
20 ejemplo 1. Se mantiene la temperatura a 121 - 127°C. La co-
rriente monómera se añade en 40 minutos mientras que la co-
rriente de azobis(isobutironitrilo) se añade en 54 minutos.
Al término de la admisión de la corriente de azobis(isobutiro-
nitrilo), se mantiene la mezcla de reacción durante 1 hora a
25 125 - 130°C. A continuación, se eliminan de la mezcla de reac-
ción los constituyentes volátiles durante 1 hora bajo una pre-
sión de 5 mm de mercurio a 130°C aproximadamente. El producto
tiene un índice de hidroxilo de 63,8, una viscosidad Brookfield
de 1,850 centipoises a 25°C y un contenido en fósforo de 0,25%
30 en peso.

1 EJEMPLO 7.

(A) Preparación de un polieterpoliol insaturado

En un autoclave de acero inoxidable limpio y seco purgado con nitrógeno y provisto de un termómetro, un agitador, una fuente de nitrógeno, dispositivos de admisión y un intercambiador de calor, se introducen 375 g de un poliol con un peso molecular de 335, obtenido por condensación de óxido de propileno sobre el glicerol en presencia de hidróxido potásico (7% del peso del glicerol).

10. Se realiza el vacío en el reactor hasta una presión de 10 mm de mercurio a temperatura ambiente, luego se calienta a 105°C. Bajo agitación constante, se introduce en el mismo en 10 horas una mezcla de 127 g de eter glicidilico de alilo y de 4.438 g de óxido de propileno. La temperatura de reacción se mantiene a 105°C durante 4 horas 30 minutos. Se baja entonces la presión en el reactor hasta el valor atmosférico, luego se establece una presión de nitrógeno de 2,39 kg/cm² con manómetro. A continuación se añaden 870 g de óxido de etileno en 90 minutos mientras se mantiene la temperatura a 105°C.

15 Al término de la adición del óxido de etileno, se mantiene la mezcla de reacción a 105°C durante 1 hora. Se refrigera el reactor a 40°C y se extrae de él el producto. El producto se trata por medio de un agente adsorbente y a continuación se le filtra y se elimina del filtrado, durante 1 hora, los constituyentes volátiles bajo una presión de 10 mm de mercurio como máximo. El producto tiene un índice de hidroxilo de 37, una viscosidad Brookfield de 1.000 centipoises a 25°C y un contenido en eter glicidilico de alilo de 1,0 mol por mol de poliol.

20 (B) Preparación de un copolímero injertado transparente

25

30

1 En un matraz de reacción provisto de un agitador,
de un termómetro, de un condensador de reflujo, de una entra-
da de nitrógeno y de dos bombas de laboratorio para la admi-
5 sión de cantidades medidas de una corriente monómera y de una
corriente de azobis(isobutironitrilo) se introducen 332 g del
poliol insaturado preparado en (A) del presente ejemplo. Des-
pués de haber purgado el reactor con nitrógeno, se le añade
al mismo de forma constante y continúa una mezcla de 62,6 g
de vinilfosfonato de bis(β -cloroetilo), de 137,5 g de acril-
10 onitrilo y de 133,3 g de estireno constituyendo una de las
corrientes y simultáneamente una suspensión de 19,7 g de azo-
bis(isobutironitrilo) en 168 g del poliol insaturado prepara-
do en (A) citado anteriormente constituyendo la segunda co-
rriente. Durante toda la reacción, la temperatura se mantiene
15 entre 125 y 130°C. La corriente monómera se añade en 130 mi-
nutos mientras que la corriente de azobis(isobutironitrilo)
se añade en 10 minutos más. Al término de la admisión de la
corriente de azobis(isobutironitrilo), la mezcla de reacción
se mantiene durante 1 hora a 125 - 130°C. De la mezcla de reac-
20 ción se eliminan entonces, durante 1 hora a 120 - 130°C, los
constituyentes volátiles bajo una presión de 10 mm de mercurio
como máximo. El producto resultante tiene un índice de hidroxilo
de 21,9, una viscosidad Brookfield de 96.000 centipoises
a 25°C, un contenido en fósforo de 0,65% y un contenido en
25 cloro de 2,6%.

EJEMPLO 8.

Se introducen 1.500 g de un poliol insaturado prepara-
do como se ha descrito en el ejemplo 1 en un autoclave de
acero inoxidable con una capacidad de 3,8 litros provisto de
un agitador, un termopar, una entrada de monómero, serpenti-
30

1 nes de refrigeración, un rotámetro y una ampolla de admisión
bajo presión. Después de haber purgado el autoclave con nitró-
geno y después de haber efectuado el vacío tan perfectamente
como sea posible, se introduce en el mismo una mezcla de 93,8
5 g de vinilfosfonato de bis(β -cloroetilo) y de 281,2 g de
cloruro de vinilo constituyendo una de las corrientes y si-
multáneamente una solución de 25 g de azobis(isobutironitrilo)
en 375 g de cloroformo constituyendo la segunda corriente
mientras se mantiene la temperatura del reactor a 105°C. La
10 admisión de la mezcla de monómeros se realiza en 210 minutos
y la admisión de la solución clorofórmica de azobis(isobuti-
ronitrilo) en 215 minutos. Al término de la admisión de la co-
rriente de azobis(isobutironitrilo), se mantiene aún durante
3 horas la mezcla de reacción a 105°C bajo agitación ininte-
15 rrumpida. Durante 30 minutos se eliminan de la mezcla de reac-
ción los constituyentes volátiles bajo una presión inferior
a 1 mm de mercurio a 90°C. El producto resultante tiene un
índice de hidroxilo de 47,8, una viscosidad Brookfield de
11.460 centipoises a 25°C, un contenido en fósforo de 0,72%
20 y un contenido en cloro de 5,8%.

EJEMPLO 9.

En un autoclave de acero inoxidable de 3,8 litros
calentado por vapor de agua y provisto de un agitador, un
termopar, una entrada de monómero y serpentines de refrige-
25 ración, se introducen 1200 g de un poliol insaturado prepara-
do como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de haber pur-
gado el autoclave con nitrógeno, se realiza su vacío tan per-
fectamente como sea posible. A continuación se le calienta
bajo agitación hasta 125°C. Seguidamente se introduce una
30 mezcla de 171,6 g de vinilfosfonato de bis(β -cloroetilo),

1 de 257,4 g de cloruro de vinilideno, de 85,9 g de estireno
y de 33,5 g de azobis(isobutironitrilo) a 125°C en 180 minu-
tos. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura du-
5 rante una hora bajo agitación constante. Durante 1 hora se
eliminan entonces de la mezcla de reacción los constituyentes
volátiles bajo una presión inferior a 1 mm de mercurio a 125°C.
El producto resultante tiene un índice de hidroxilo de 37,6,
una viscosidad Brookfield de 6.600 centipoises a 25°C, un con-
tenido en fósforo de 1,51% y un contenido en cloro de 8,72%.

10. EJEMPLO 10

Se preparan poliuretanos expandidos con ayuda de los
copolímeros injertados del invento. Además del polirol injer-
tado, también se utilizan los constituyentes siguientes, en
las cantidades especificadas.

15	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>
	Copolímero injertado	33,3
	Poliol A	66,7
	Agua	3
	Silicona DC-190	1,0 - 1,5
20	Trietilendiamina	0,3 - 0,4
	Octoato estanoso	0,1 - 0,25
	Mezcla 80:20 de 2,4-diisocianato- tolueno y de 2,6-diisocianatotolue- no, índice 1,05	39 - 40

25

30

1.

TABLA I

Propiedades del producto expandido

Poliuretano expandido preparado a partir del copolímero injertado del ejemplo		2	3	4	8	10
5	Tiempo de expansión, segundos	183	160	171	142	123
	Peso específico, g/dm ³	30,88	29,44	32,16	32,16	30,4
	Resistencia a la trac- ción, kg/cm ²	0,844	1,118	1,019	-	-
10	Alargamiento, %	148	216	175	-	-
	Desgarre, kg/25 mm	0,86	1,14	1,04	-	-
	Deformación en compre- sión, kg/cm ²					
	25% de deformación	0,0309	0,0337	0,0373	-	-
	65% de deformación	0,0548	0,0541	0,0583	-	-
15	Deformación permanente en compresión, %					
	al 50%	5,5	8,3	5,0	-	-
	al 90%	27,4	7,8	5,7	-	-
	Efecto de envejecimiento en medio húmedo.					
20	Deformación permanente en compresión, %					
	al 50%	10,2	18,5	7,0	-	-
	al 90%	54,2	85,1	6,7	-	-
	Flujo de aire, litro/min. 13 mm H ₂ O	76,5	51,0	110,4	4,0	27,2
25	Prueba de combustión Tiempo de auto-extin- ción, segundos.	45,5	23,4	31,2	29,0	31,4
	Distancia quemada, mm	76	48	56	51	53
	Tipo de combustión [†]	AEX	AEX	AEX	AEX	AEX

30 [†] = AEX = auto-extinguible.

1. EJEMPLO 11.

Se preparan otros poliuretanos expandidos con ayuda de los polimeros injertados del invento. Los otros constituyentes y las cantidades se mencionan a continuacion.

5	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes</u>	
		<u>Composicion.</u>	
		1	2
	Copolimero injertado	33,3	20
	Poliol B	66,7	80
10	Agua	2,7	2,7
	Silicona Y-6454	0,5	0,5
	Trietilamina	0,24	0,24
	Complejo de acido organico y de trietilendiamina	0,9	0,9
	Eter bis(dimetilaminoetilico)	0,17	0,17
15	Mezcla 50:50 de diisocianatotolueno bruto y de diisocianatotolueno indice 1,05	34,9	34,9

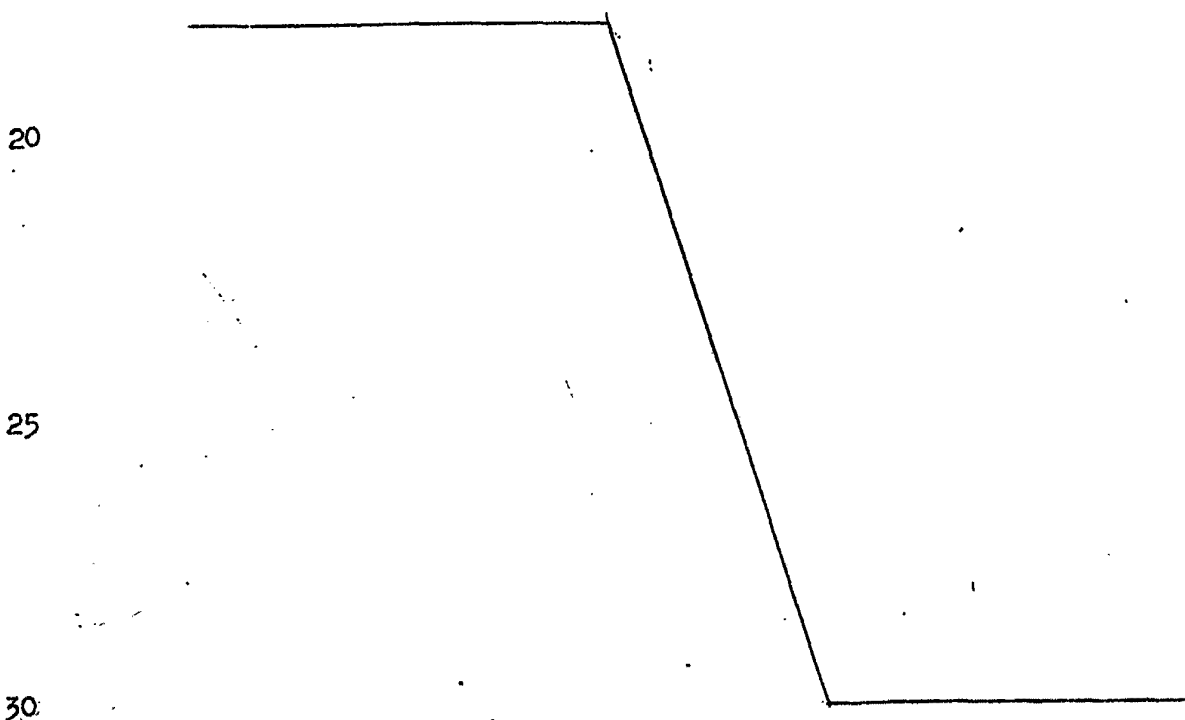


TABLA II

Propiedades del producto expandido

	Poliuretano expandido preparado a partir del copolímero del ejemplo 7	Composición	
		1	2
5	Tiempo de expansión, segundos	90	100
	Peso específico, g/dm ³	32,0	41,92
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	1,343	1,315
	Alargamiento, %	162	310
	Desgarre, kg/25 mm	0,817	1,090
10	Deformación en compresión, kg/cm ²		
	25% de deformación	0,025	0,014
	65% de deformación	0,053	0,034
	Deformación permanente en compresión, %		
	al 50%	15,3	38,4
15	al 75%	13,4	94,7
	Efecto de envejecimiento en medio húmedo		
	Deformación permanente en compresión, %		
	al 50%	19,2	12,2
	al 75%	20,7	11,3
20	Flujo de aire, litros/min.		
	13 mm H ₂ O	32,29	33,70
	Prueba de combustión		
	Tiempo de auto-extinción, segundos	26,0	18,3
	Distancia quemada, mm	51	30
25	Tipo de combustión *	AEX	AEX

* = AEX = auto-extinguible.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debiera recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1

1.- Procedimiento de fabricación de copolímeros injertados, que consiste en polimerizar in situ, en presencia de un catalizador de radicales libres, a una temperatura comprendida entre 70°C y aproximadamente 170°C, un monómero insaturado etilénico o una mezcla de tales monómeros en la que uno al menos contenga fósforo o fósforo y un halógeno en un poliol no saturado que tenga un índice de ácido inferior o igual a 1 y que contenga entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 2,5 moles de insaturación por mol de poliol, efectuándose la polimerización por adición simultánea y constante del monómero y del catalizador al poliol.

5

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el monómero es el bis (β cloroetil) vinil fosfonato.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el monómero es una mezcla de bis (β -cloroetil)vinil fosfonato de estireno.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el monómero es una mezcla de bis (β cloroetil)vinil fosfonato y de cloruro de vinilideno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el monómero es una mezcla de bis (β -cloroetil)vinil fosfonato y de cloruro de vinilo.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el poliol insaturado se prepara por reacción del anhídrido maleico con un poliol poliéter de un peso equivalente de 250 a 5000.

30

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el poliol insaturado se prepara por reacción del alilglicidiléter con un poliol poliéter de un peso equivalente

1 de 250 a 5000.

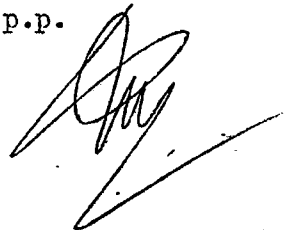
8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el catalizador es el azobis(isobutironitrilo).

5 9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 15 de Octubre de 1974
BERNARDO UNGRIA
p.p.



15

20

25

30