

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11	NUMERO	A 1
	21	453.219	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		26 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

13	PRIORIDADES.	20	FECHA	14	PAIS
1	NUMERO				
	A 8150/75		27 octubre 1975		Austria
	A 8151/75		27 octubre 1975		Austria

15	FECHA DE PUBLICIDAD	16	CLASIFICACION INTERNACIONAL	17	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		---

18	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para o relativo a la fabricación de compuestos que presentan grupos aminoterminales"

19	SOLICITANTE (ES)
	POLYAIR MASCHINENBAU GES.M.B.H.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	2421 Kittsee, Industriegelände, Austria

20	INVENTOR (ES)
	Oskar Schmidt y Walter Sibrál

21	TITULAR (ES)

22	REPRESENTANTE
	M. Curell Suñol

105008 230/140-II
EX-OE

UNE A-4 MOD. 3108

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de POLYAIR MASCHINENBAU
GES.M.B.H., de nacionalidad austríaca, domiciliada en 2421
Kittsee, Industriegelände, Austria, por "Procedimiento para
o relativo a la fabricación de compuestos que presentan
grupos amino terminales", con prioridad de las solicitudes
austríacas A 8150/75 y A 8151/75, ambas de fecha 25 octubre
1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

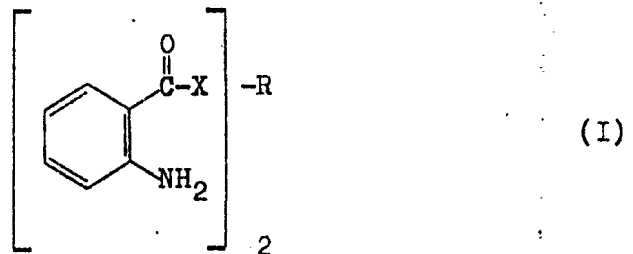
5. El objeto de la presente invención es un procedimiento para o relativo a la fabricación de nuevos poli(tio)éteres que presentan grupos amino terminales, particularmente para la fabricación de poliureas con una resistencia térmica estructural mejoradas. - - - - -

10. Es conocido que las poliureas presentan en comparación con los poliuretanos con una estructura correspondiente, una serie de notables ventajas. Se obtienen poliureas mediante la reacción de poliisocianatos con poliaminas. Como poliaminas se utilizan particularmente poliéterpoliaminas de

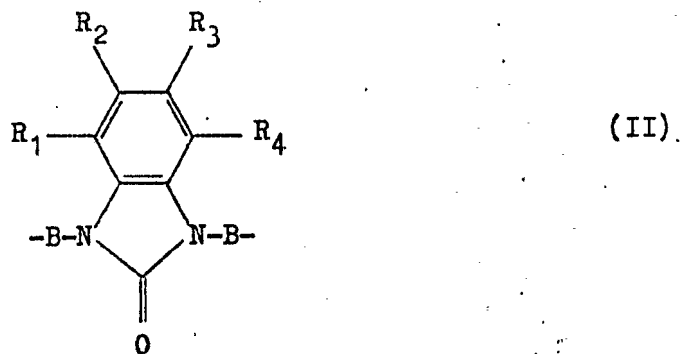
alta molécula. Según la DT-OS 2 019 432 se obtienen de poli-éterpolioles alifáticos y anhídrido de ácido isatoico, unas poliaminas que son aptas para la fabricación de estas poliureas. - - - - -

5. Se ha descubierto ahora que mediante el empleo de poli(tio)éterdiaminas que presentan por lo menos un núcleo heterocíclico en su molécula (centro), se obtienen poliureas que son considerablemente superiores a las hasta ahora conocidas en cuanto a la resistencia térmica, así como en su resistencia a la tracción y en su resistencia estructural. - -
- 10.

La invención se refiere a nuevos compuestos que presentan grupos amino terminales de la fórmula general - -



en donde X está puesto para oxígeno o azufre y R representa un resto de la fórmula - - - - -



en la que R_1 a R_4 significa hidrógeno o halógeno y B un resto bivalente de polialquilenéter o un resto de polialquilentioéter, tal como se puede obtener mediante la separación de los grupos hidroxilo o mercapto de un polialquilenéterdiol o de un polialquilentioéterditiol con un peso molecular de 100 - 15000, particularmente de 500 - 3000. - - - - -

Otro objeto de la invención es la fabricación de nuevos compuestos I: La fabricación de estos compuestos se efectúa mediante el calentamiento de un poliéterdiol o polioéterditiol de la fórmula III - - - - -



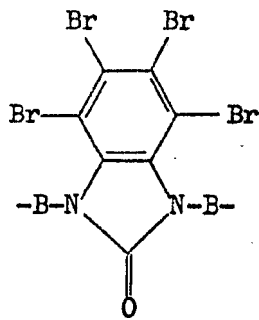
en donde R y X tienen el significado arriba indicado, con anhídrido de ácido isatoico de por lo menos dos equivalencias en la presencia de bases fuertes a temperaturas de 30 - 150°C, preferentemente 45 - 130°C. La reacción puede efectuarse en presencia o sin ella de disolventes inertes. La cantidad del catalizador utilizado puede variar dentro de amplios límites. Preferentemente se emplean de 1 a 10 partes en peso del compuesto básico por 100 partes en peso de anhídrido de ácido isatoico. Una vez ha concluido el desarrollo de gas, la reacción ha terminado. El catalizador y el exceso de anhídrido de ácido isatoico se separan, en su caso, después del adicionamiento de disolvente inerte mediante filtrado, y el producto final resultante se obtiene puro mediante tratamiento con CO_2 , con extracción por agitación con agua y secado bajo vacío con agitación. Sin embargo, para muchos fi

nes de aplicación es suficiente una sencilla separación del aminopoliéster mediante filtrado bajo presión. - - - - -

Como ejemplo de los productos iniciales empleados en el procedimiento según la invención pueden mencionarse

5. polieterdioles de la fórmula III con un peso molecular de 300 - 15000 aproximadamente, preferentemente 1000 - 10000 aproximadamente, los cuales se obtienen mediante la reacción de tetrahydrofurano o de tetrahydrofurano y óxido de etileno o de tetrahydrofurano y óxido de propileno con un compuesto
10. correspondiente al resto R de la fórmula II, en donde B significa hidrógeno $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ó $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. - - - - -

Son preferentes los compuestos de la fórmula general I o su fabricación, en donde R representa un resto de la fórmula - - - - -



15. en donde B tiene el significado antes mencionado. - - - - -

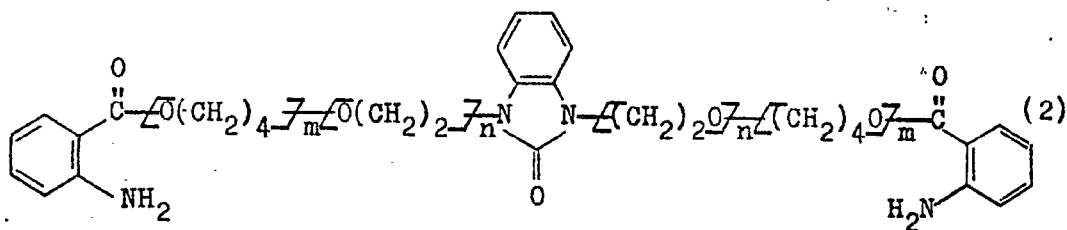
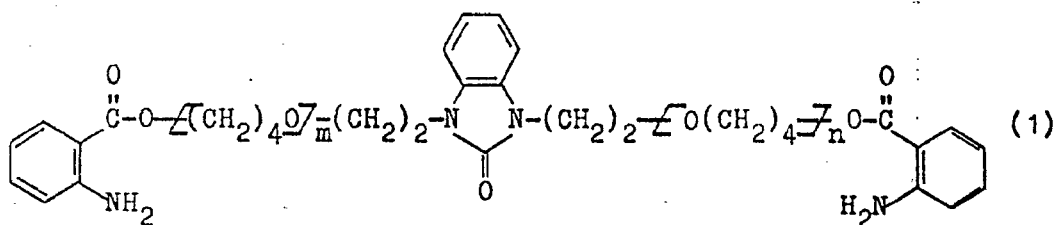
Otros compuestos ventajosos en vista a su utilización son aquéllas diaminas de la fórmula I en donde B representa un resto de polietiléneter, un resto de polipropiléneter o un resto de polialquiléneter con restos de etiléneter

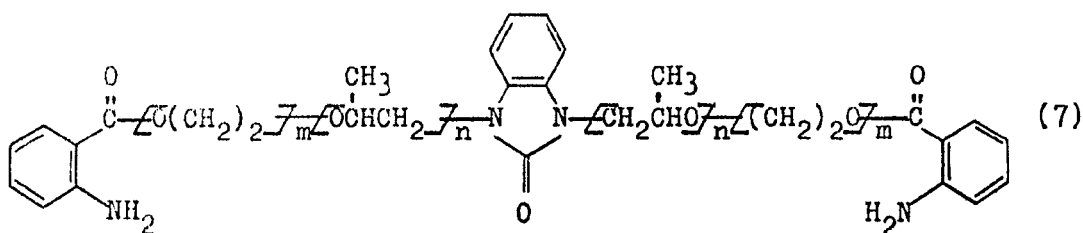
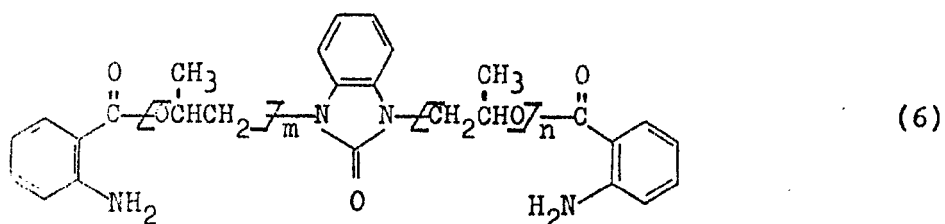
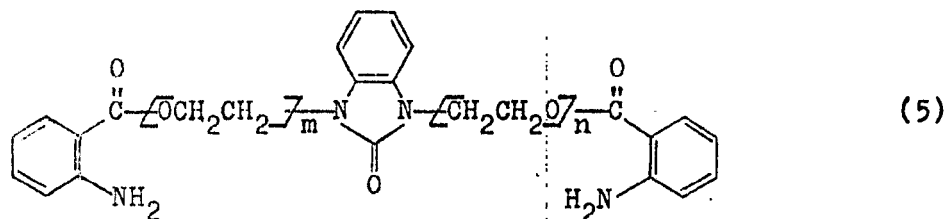
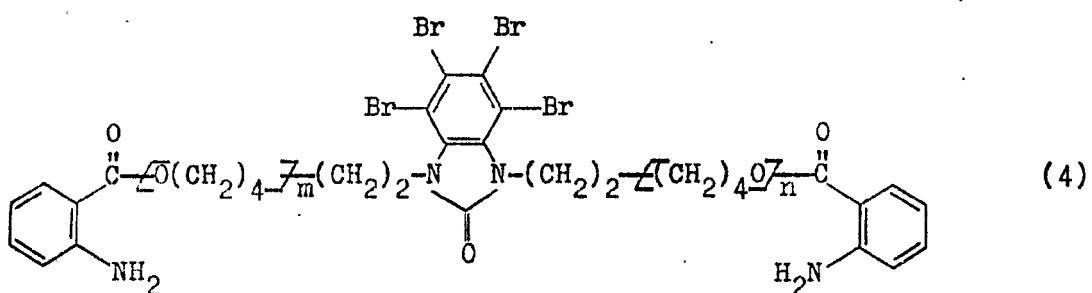
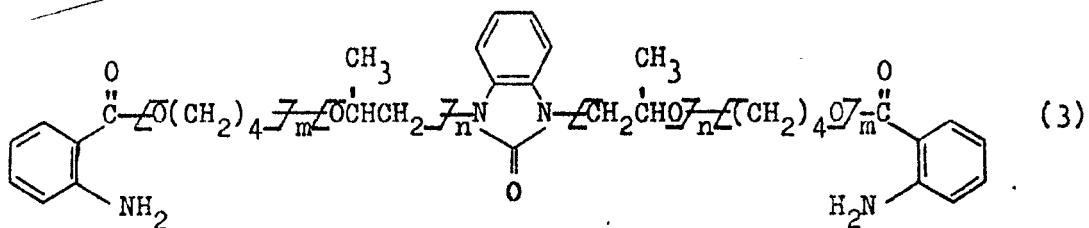
20. y de propiléneter en secuencia potestativa. B puede represen

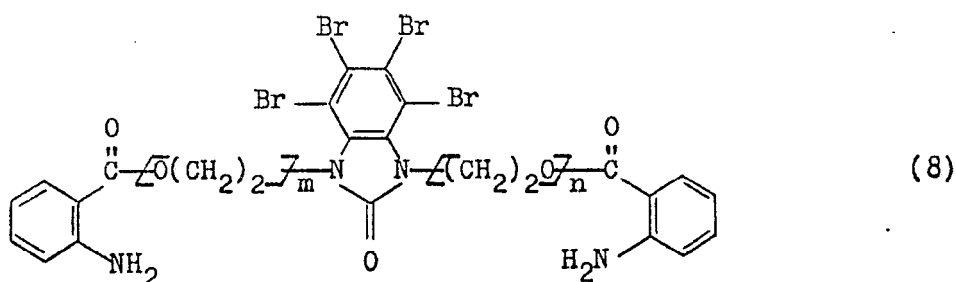
tar, además, un resto que contiene tanto grupos éter como grupos tioéter. - - - - -

- En vista a productos iniciales de coste favorable son ventajosos los compuestos de la fórmula I o la fabricación de compuestos I en donde B representa un resto de poli-
 5. alquilenéter derivado de tetrahydrofurano o un resto de polialquilenéter con restos de alquilenéter y restos de etilenéter derivados de tetrahydrofurano en secuencia potestativa, o empero también un resto de polialquilenéter con restos de alquilenéter y restos de propilenéter derivados de tetrahydrofurano en secuencia potestativa. - - - - -
 10.

Algunos ejemplos típicos de los nuevos compuestos I según la invención, los cuales pueden fabricarse mediante el procedimiento según la invención, son los siguientes: - -







5. En estas fórmulas, así como también en las fórmulas indicadas en los ejemplos, los índices m y n representan cada vez unos números enteros tales que para los compuestos resultan pesos moleculares de 500 hasta 15000 aproximadamente. -----

10. Otra característica de la invención es la intervención de las diaminas de la fórmula general I como materia asociada de reacción para poliisocianatos en la fabricación de materias plásticas según el procedimiento de poliadición de isocianatos. -----

15. La fabricación de materias plásticas mediante la intervención de nuevos compuestos según la invención o fabricados según la invención de acuerdo con el procedimiento de poliadición de isocianatos puede efectuarse según todos los métodos ya conocidos en la química de poliuretanos, es decir, para la transformación de polihidroxilo con poliisocianatos. Esto significa que la transformación de los nuevos compuestos con poliisocianatos puede efectuarse mediante la coutilización de todos los aditivos conocidos en la química

20. de los poliuretanos, como por ejemplo catalizadores, subs-

tancias antiinflamables, etc. - - - - -

- En la fabricación de materias plásticas elastómeras con un elevado módulo de elasticidad, la síntesis de los poliaductos se efectuaba hasta ahora preferentemente mediante la utilización de diaminas aromáticas de baja molécula como medio de alargamiento de la cadena. Debido a que estas diaminas son carcinógenas, existían y existen reparos de orden fisiológico contra su empleo. En la utilización de los compuestos según la invención se puede renunciar también totalmente en la fabricación de materias plásticas elastómeras con elevado módulo de elasticidad a la utilización de diaminas aromáticas de baja molécula, de manera que queda eliminado el peligro arriba citado. - - - - -
5.
10.

- Como poliisocianatos pueden emplearse en la fabricación de poliaductos mediante la utilización de los nuevos compuestos según la invención todos los poliisocianatos potestativos conocidos en la química de poliuretanos, como por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, mezclas que consisten de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano o similares. - - - - -
15.
20.

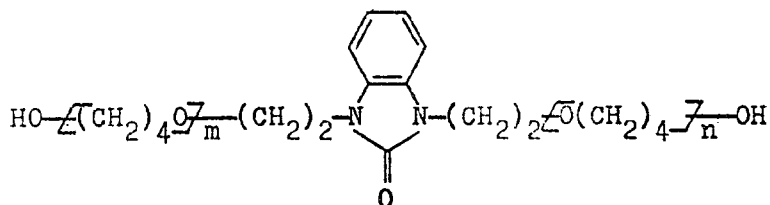
- Los poliaductos fabricados mediante la utilización de los nuevos compuestos según la invención se distinguen en comparación con los uretanos estructurados de manera correspondiente, tal como se ha mencionado ya al principio, por una serie de notables ventajas, como particularmente una
25.

elevada estabilidad, resistencia al frote y al desgaste, estabilidad térmica y elasticidad. - - - - -

La fabricación de los nuevos compuestos I se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos. - -

5. Ejemplo 1:

108,6 g (0,1 mol) de un compuesto de la fórmula - - - - -

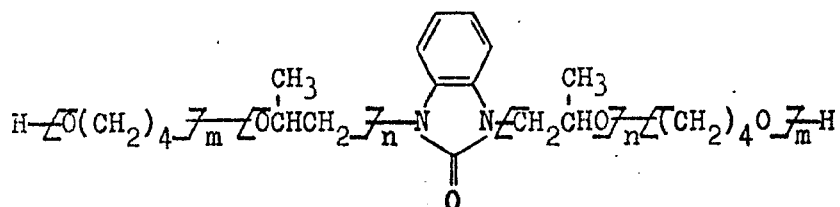


- en donde m y n representan números enteros, 35,9 g (0,22 mol) de anhídrido de ácido isatoico y 2,5 g de hidróxido sódico en polvo se calientan durante 3 horas a 75°C y por un breve espacio de tiempo a 110°C, después del enfriamiento se adicionan 150 ml de metilencloruro y se filtra la mezcla obtenida. El filtrado se mezcla con 200 ml de agua y se introduce CO₂ con el fin de separar completamente el hidróxido sódico. A continuación se extrae todavía tres veces con 200 ml de agua cada vez y se concentra la fase orgánica bajo vacío. Como residuo quedan 123,2 g (93% de la teoría, lo que quiere decir que el 93% de todos los grupos OH han reaccionado con el anhídrido de ácido isatoico) de una substancia viscosa del color amarillo de miel. - - - - -
- 10.
- 15.

Titraci3n de amina: Para 2,7358 g de substancia:
41,5 ml de 0,1 n HClO₄ en 6cido ac3tico glacial. - - - - -

Ejemplo 2:

117,4 g (0,1 mol) de un compuesto de la f3rmula - - - - -

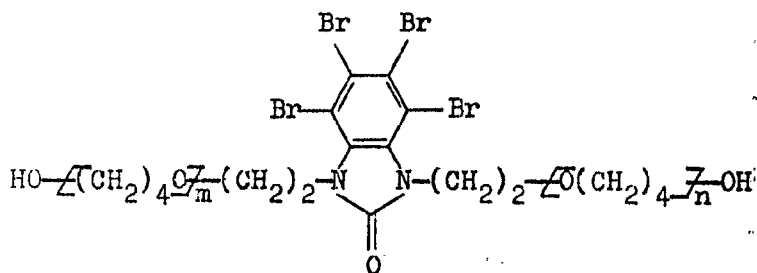


5. en donde m y n representan n3meros enteros, 35,9 g (0,22 mol) de anh3drido de 6cido isatoico y 2 g de hidr3xido s3dico en polvo se calientan durante 3 horas a 80°C y 30 minutos a 110°C, y la mezcla obtenida se trata de manera an3loga al ejemplo 1. Se obtienen 138,6 g (96% de la teor3a) de una substancia viscosa del color amarillo de miel. - - - - -
- 10.

Titraci3n de amina: Para 1,5732 g de substancia:
23,2 ml de 0,1 n HClO₄ en 6cido ac3tico glacial. - - - - -

Ejemplo 3:

154,5 g (0,1 mol) de un compuesto de la f3rmula - - - - -

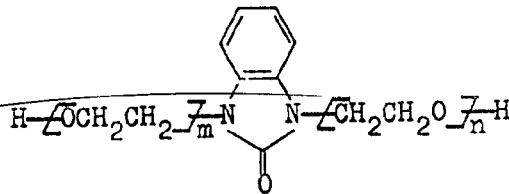


- en donde m y n representan números enteros, 35,9 g (0,22 mol) de anhídrido de ácido isatoico y 2,5 g de hidróxido sódico en polvo se calientan durante 4 horas a 75°C y durante 15 minutos a 110°C, y la mezcla obtenida se trata de manera análoga al ejemplo 1. Rendimiento 166,0 g (93% de la teoría) de una sustancia viscosa del color amarillo de miel. - - - - -
- 5.

Titrición de amina: Para 1,3474 g de sustancia: 15,3 ml de 0,1 n HClO₄ en ácido acético. - - - - -

Ejemplo 4:

10. 127,8 g (0,1 mol) de un compuesto de la fórmula - - - - -

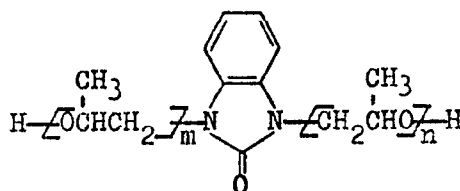


- en donde m y n representan números enteros, 36 g de anhídrido de ácido isatoico y 2,5 g de hidróxido sódico en polvo se calientan durante 3 horas a 75°C y durante 15 minutos a 110°C, después del enfriamiento se adicionan 150 ml de metilencloruro y se filtra. El filtrado se mezcla con 200 ml de agua y se introduce CO₂ para eliminar completamente el hidróxido sódico. A continuación se extrae todavía tres veces con 200 ml de agua cada vez y la fase orgánica se concentra en vacío. Como residuo quedan 142,5 g (94% de la teoría) de una sustancia viscosa del color amarillo de miel. - - - - -
- 15.
- 20.

Titraci3n de amina: Para 1,8452 g de substancia:
24,5 ml de 0,1 n HClO₄ en 6cido ac3tico. - - - - -

Ejemplo 5:

106,2 g (0,1 mol) de un compuesto de la f3rmula - - - - -

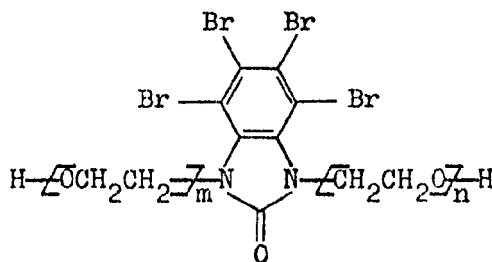


5. en donde m y n representan n3meros enteros, 35,9 g de anh3dri-
do de 6cido isatoico y 3,0 g de hidr3xido s3dico en polvo se
calientan durante 3 horas a 90°C y 15 minutos a 110°C y la
mezcla se trata tal como se ha descrito en el ejemplo 4. Se
obtienen 118,3 g (91% de la teor3a) de una substancia visco-
sa del color amarillo de miel. - - - - -
10. .

Titraci3n de amina: Para 2,2463 g de substancia:
34,7 ml de 0,1 n HClO₄ en 6cido ac3tico glacial. - - - - -

Ejemplo 6:

177 g (0,1 mol) de un compuesto de la f3rmula - - - - -



15. en donde m y n representan n3meros enteros, 35,9 g de anh3dri-

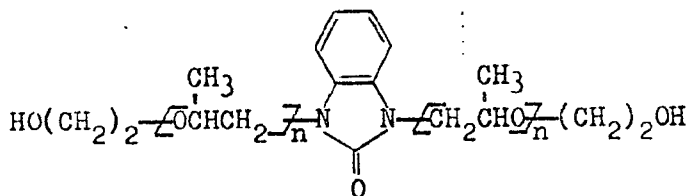
do de ácido isatoico y 2,0 g de hidróxido sódico en polvo se calientan durante 3 horas a 75°C y durante 1 hora a 110°C, y la mezcla obtenida se trata de manera análoga al ejemplo 4. Se obtienen 188,8 g (94% de la teoría) de una sustancia viscosa del color amarillo de miel. - - - - -

5.

Titraci3n de amina: Para 1,2653 g de sustancia: 12,7 ml de 0,1 n HClO₄ en 1cido ac3tico glacial. - - - - -

Ejemplo 7:

96,6 g (0,1 mol) de un compuesto de la f3rmula - - - - -



10. en donde n representa un n3mero entero, 35,9 g de anh3drido de 1cido isatoico y 10,0 g de hidróxido sódico en polvo se calientan durante 4 horas a 80°C y durante 1 hora a 110°C y se trata de manera análoga al ejemplo 4. Se obtienen 898 g (88% de la teor3a) de una sustancia viscosa del color amarillo de miel. - - - - -

15.

Titraci3n de amina: Para 6,9415 g de sustancia: 12,2 ml de 0,1 n de HClO₄ en 1cido ac3tico glacial (89,7% de la teor3a), es decir, el 89,7% de todos los grupos OH reaccionaron con anh3drido de 1cido isatoico. - - - - -

La intervención de los compuestos I se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos: - - - - -

Ejemplo 8:

5. 264,8 g (0,2 mol) del compuestos fabricado según el ejemplo 1 y 37 g de toluilendiisocianato (80% de 2,4-isómero, 20% de 2,6-isómero) se mezclan, se efectúa su colada en un molde y se calientan durante 30 minutos a 60°C y durante 24 horas a 100°C. Se obtiene un elastómero con excelentes características mecánicas. - - - - -

10. Resistencia a la tracción: 280 Kp cm⁻² - - - - -
Resistencia estructural: 45 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 50 según DIN 53 505 - - - - -

Ejemplo 9:

15. 288,8 g (0,2 mol) del compuesto fabricado según el ejemplo 2 y 37 g de toluilendiisocianato se calientan en un molde durante 30 minutos a 60°C y durante 24 horas a 100°C. - - - - -

Se obtiene un elastómero con características mecánicas igualmente excelentes. - - - - -

20. Resistencia a la tracción: 260 Kp cm⁻² - - - - -
Resistencia estructural: 48 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 56 - - - - -

Ejemplo 10:

151,6 g (0,1 mol) del compuesto fabricado según el ejemplo 4

y 18,5 g de tolulendiisocianato (80% de 2,4-isómero, 20% de 2,6-isómero) se mezclan, se efectúa su colada en un molde y se calientan durante 1 hora a 60°C y durante 24 horas a 100°C. Se obtiene un elastómero con excelentes características mecánicas. - - - - -

5.

Resistencia a la tracción: 280 Kp cm⁻² - - - - -
Resistencia estructural: 48 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 52 - - - - -

Ejemplo 11:

10. 130 g (0,1 mol) del compuesto fabricado según el ejemplo 5 y 18,5 g de tolulendiisocianato se calientan en un molde durante 30 minutos a 60°C y durante 24 horas a 100°C. Características del elastómero obtenido: - - - - -

Resistencia a la tracción: 270 Kp cm⁻² - - - - -
15. Resistencia estructural: 46 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 54 - - - - -

Ejemplo 12:

20. 200,1 g (0,132 mol) del compuesto fabricado según el ejemplo 4 se mezclan a 60 - 70°C con 37 g de tolulendiisocianato. Al cabo de 15 minutos se calientan a 90°C mediante la aplicación simultánea de vacío por chorro de agua. A 90°C se mezcla con 11,8 g de 1,4-dicloro-3,5-diaminobenzol fundido y se efectúa la colada en un molde precalentado. Se obtiene un elastómero con excelentes características mecánicas.

Resistencia a la tracción: 300 Kp cm⁻² - - - - -
Resistencia estructural: 42 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 50 - - - - -

Ejemplo 13:

5. 130 g (0,1 mol) del compuesto descrito en el ejemplo 5 se mezclan con 42,5 g (0,245 mol) de toluilendiisocianato (80% de 2,4-isómero, 20% de 2,6-isómero) y se agitan durante 1 hora a 50 - 60°C. - - - - -

10. A continuación se aumenta la temperatura a 90°C, se adicionan 22,9 g de 1,4-dicloro-3,5-diaminobenzol y se efectúa la colada de la mezcla en un molde. Se calienta durante 24 horas y se obtiene un elastómero con las siguientes características: - - - - -

15. Resistencia a la tracción: 240 Kp cm⁻² - - - - -
Resistencia estructural: 42 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 50. - - - - -

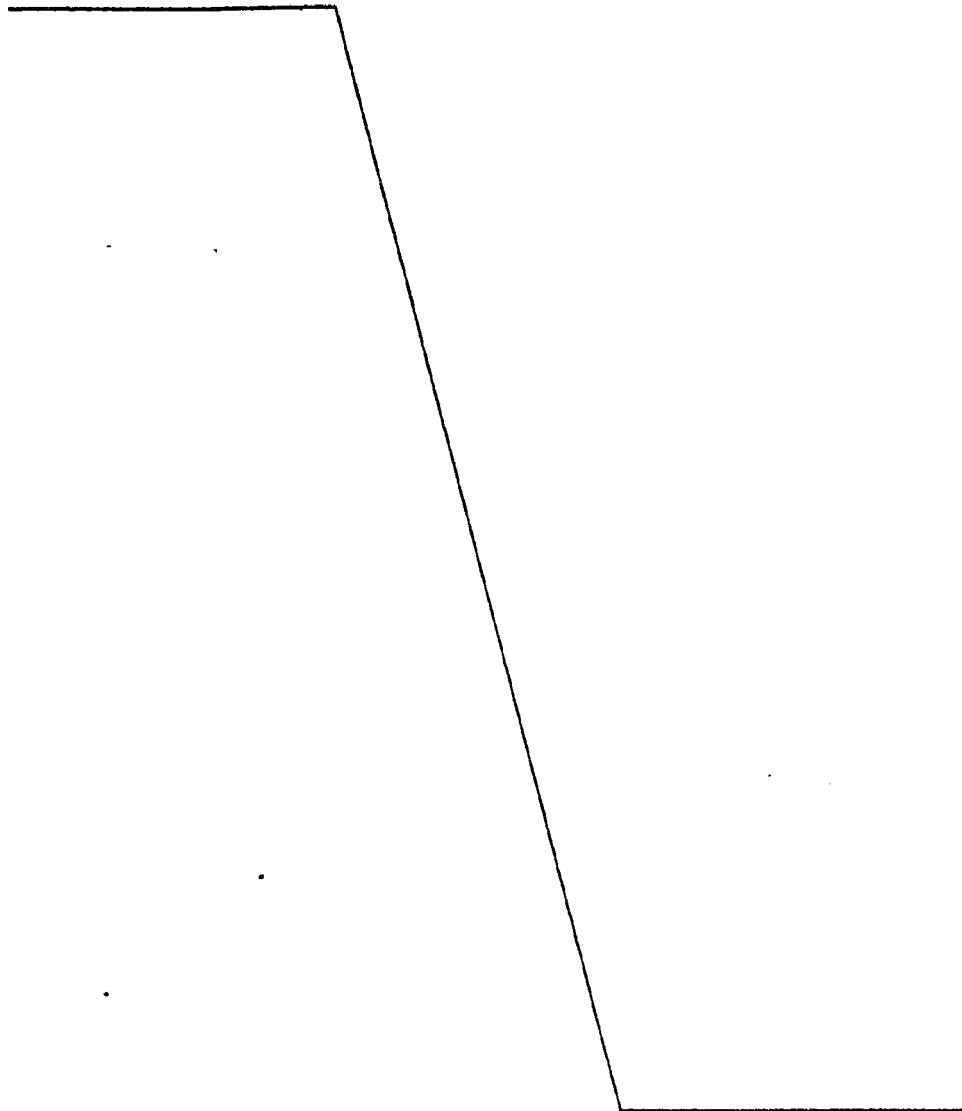
Ejemplo 14:

20. 130 g (0,1 mol) de la diamina descrita en el ejemplo 5 se mezclan con 61,25 g (0,245 mol) de 4,4'-diisocianato-difenilmetano y se agitan durante 1 hora a 50 - 60°C. A continuación se aumenta la temperatura a 90°C y se adicionan 22,9 g de 1,4-dicloro-3,5-diaminobenzol y se efectúa la colada de la mezcla en un molde. Se calienta durante 24 horas y se obtiene un elastómero con las siguientes características: - -

II

Resistencia a la tracción: 380 Kp cm⁻² - - - - -
Resistencia estructural: 58 Kp cm⁻¹ - - - - -
Dureza Shore D: 55 - - - - -

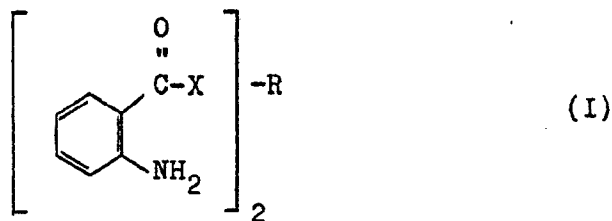
5. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



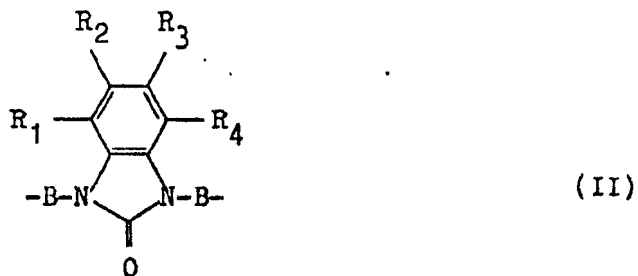
II

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para o relativo a la fabricación de compuestos orgánicos que presentan grupos amino terminales de la fórmula general - - - - -



5. en donde X está puesto para oxígeno o azufre y R representa un resto de la fórmula - - - - -



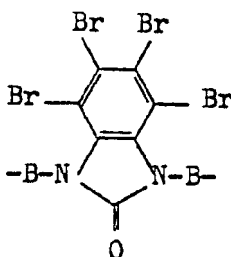
10. en donde R₁ a R₄ significa H o halógeno y B un resto bivalente de polialquilenéter o un resto de polialquilentioéster, tal como se puede obtener mediante la separación de los grupos hidroxilo o mercapto de un polialquileneterdiol o de un polialquilentioeterditiol, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general - - - - -



II

de un peso molecular de 300 a 15000 aproximadamente, particularmente de 500 a 3000, con anhídrido de ácido isatoico de por lo menos 2 equivalencias en la presencia de bases fuertes. -----

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto de la fórmula general III, en donde R representa un resto de la fórmula -----



en donde B tiene el significado mencionado en la reivindicación 1. -----

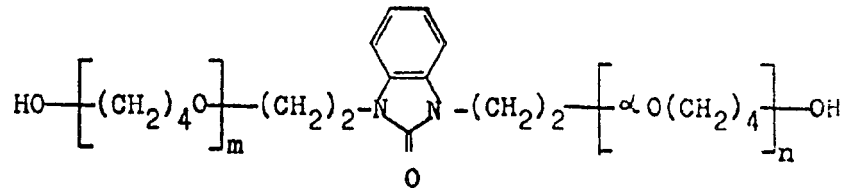
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto de la fórmula general III, en donde B representa un resto de polietilenéter. ---

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto de la fórmula general III, en donde B representa un resto de polipropilenéter. --

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto de la fórmula general III, en donde B representa un resto de polialquilenéter con restos de etilenéter y de propilenéter en secuencia potestativa. -----

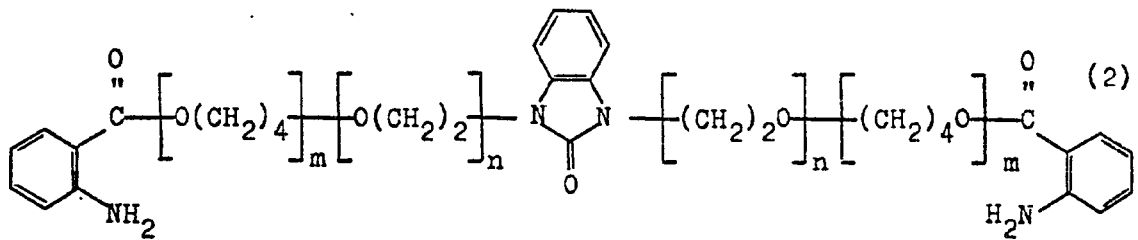
II

un compuesto de fórmula (1a) -----

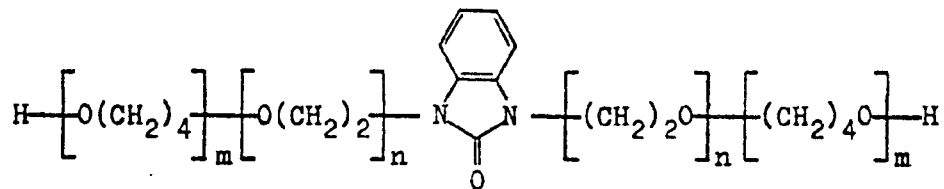


m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (2) -----



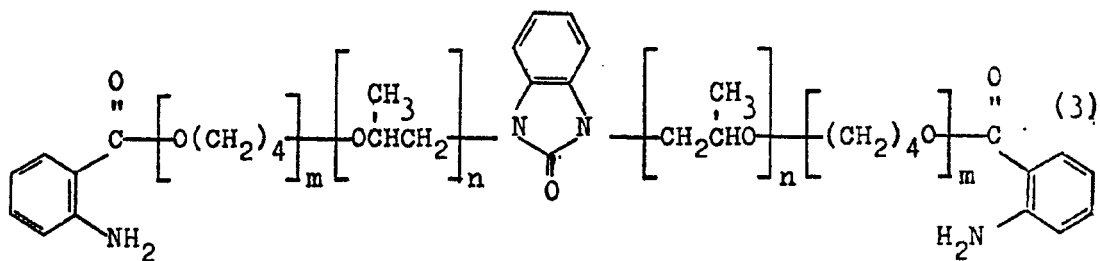
un compuesto de fórmula (2a) -----



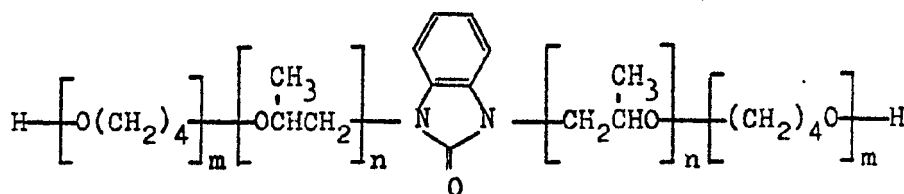
m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (3) -----

II

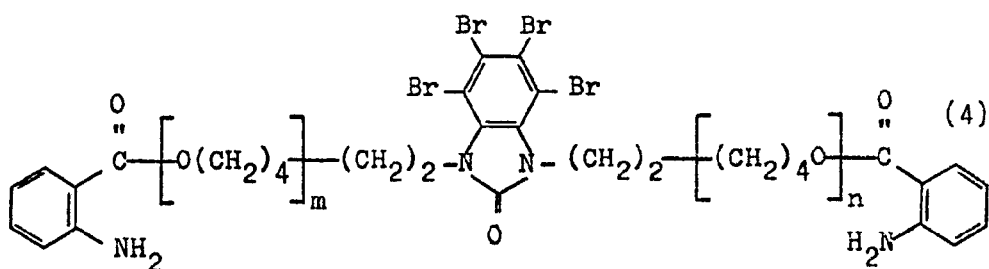


un compuesto de fórmula (3a)

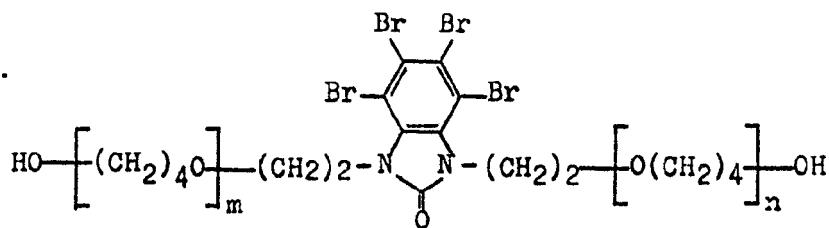


m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. - - - - -

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (4) - - - - -



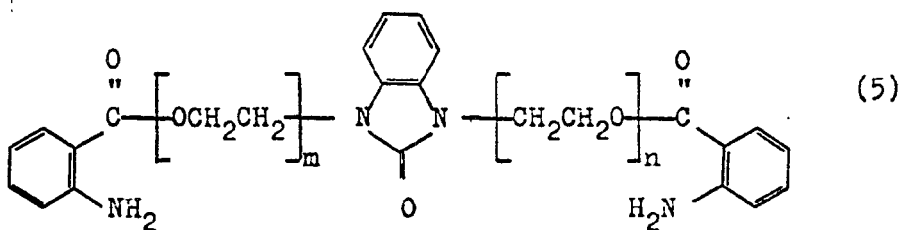
un compuesto de fórmula (4a) - - - - -



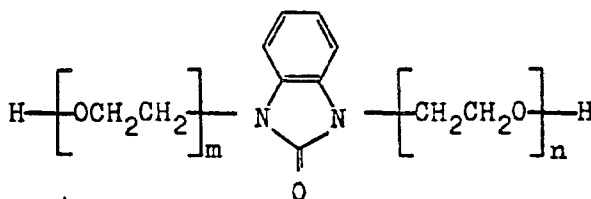
II

m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (5) -----

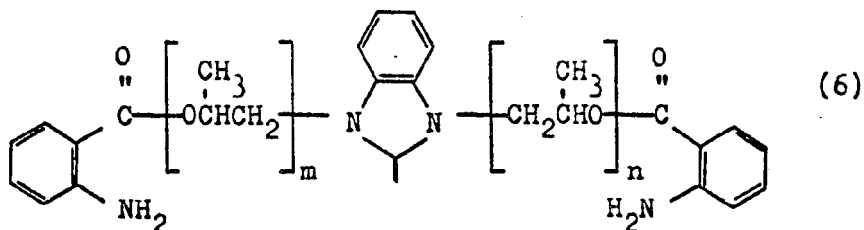


un compuesto de fórmula (5a) -----



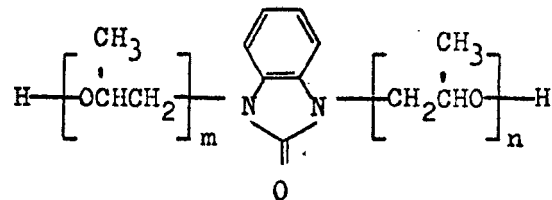
m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

10. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (6) -----



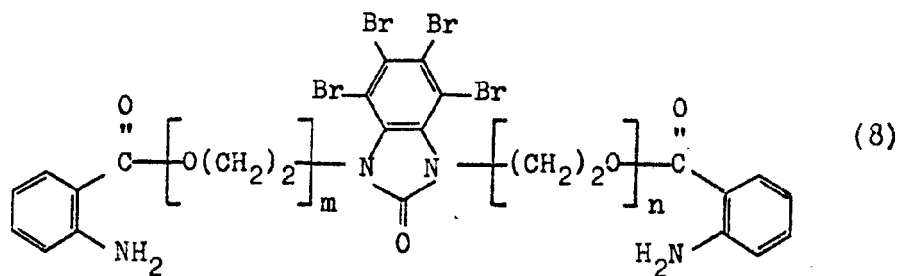
II

un compuesto de fórmula (6a) -----

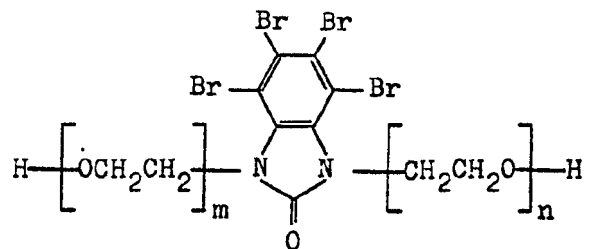


m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

5. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (8) -----



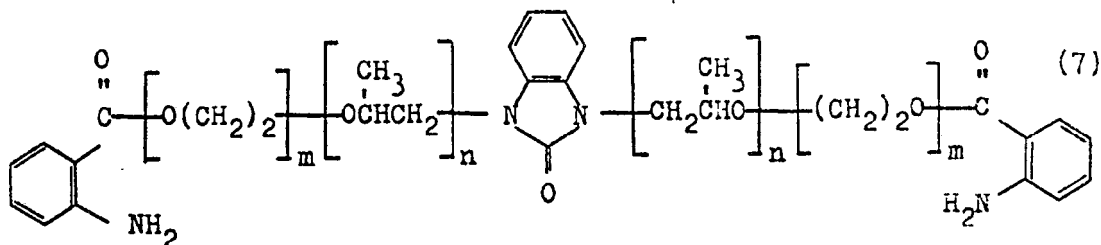
un compuesto de fórmula (8a)



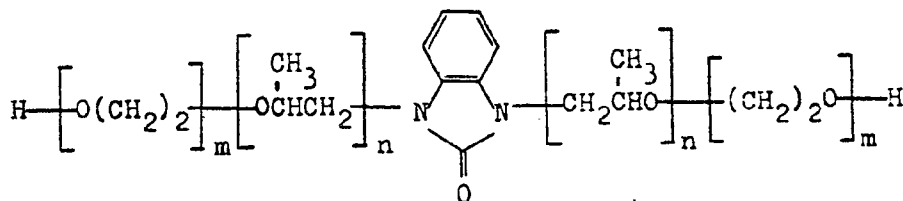
m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

II

17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación de compuestos de fórmula (7) -----

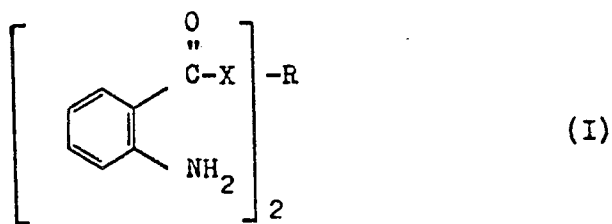


un compuesto de fórmula (7a) -----



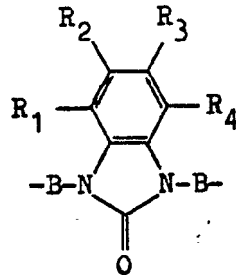
5. m y n representando números enteros, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido isatoico. -----

18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos que presentan grupos amino terminales de la fórmula general -----



10. en donde X está puesto para oxígeno o azufre y R representa un resto de la fórmula -----

II



(II)

5. en donde R₁ a R₄ significa hidrógeno o halógeno y B un resto bivalente de polialquilenéter o un resto de polialquilentioéter, tal como se puede obtener mediante la separación de los grupos hidroxilo o mercapto de un polialquilenéterdiol o de un polialquilentioéterditiol con un peso molecular de 100 - 15.000, particularmente de 500 - 3000, intervienen como una serie asociada de reacción con poliisocianatos en la producción de materias plásticas de acuerdo con el procedimiento de poliadición de isocianatos. - - - - -

10. 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos citados en una de las reivindicaciones 2 a 17 intervienen como materia asociada de reacción con poliisocianatos en la producción de materias plásticas de acuerdo con el procedimiento de poliadición de isocianatos. - - - - -

15. 20.- "PROCEDIMIENTO PARA O RELATIVO A LA FABRICACION DE COMPUESTOS QUE PRESENTAN GRUPOS AMINO TERMINALES". -

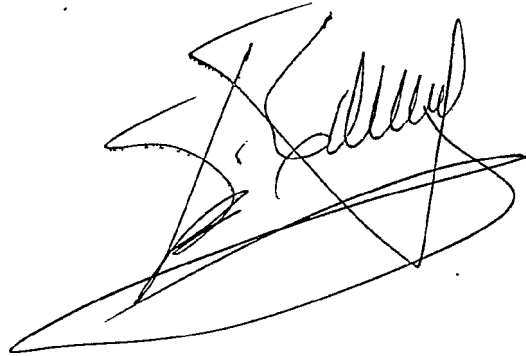
Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintisiete hojas foliadas y

II

mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 26 OCT. 1976

P.A. M. CURELL SUÑOL

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Curell Suñol'. The signature is highly stylized and cursive, with a large, sweeping flourish at the bottom that extends to the left and then curves back up towards the right.

mcm.