



303 297

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparaci3n de pol3meros de injerto".

=====

Solicitante:

MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 800 North Lindbergh Boulevard,
St. Louis 66, Missouri, EE.UU. de America.

=====

Esta invenci3n se relaciona con pol3meros de cloruro de vinilo. M3s particularmente, se relaciona la invenci3n con mezclas de haluros de polivinilo con poliolefinas.

5. Los pol3meros de cloruro de vinilo sin



303297

- plastificar han encontrado utilidad en la fabricación de artículos rígidos dotados de buena resistencia a la degradación química y a la distorsión por el calor. Sin embargo, estos artículos rígidos son deficientes en ciertas propiedades físicas, tales como flexibilidad a bajas temperaturas y resistencia a los golpes.
5. Este problema no se ha resuelto por completo mediante la adición de plastificadores, puesto que la tenacidad y muchas de las otras propiedades deseables de los polímeros de cloruro de vinilo resultan reducidas y a veces anuladas. Ciertas poliolefinas, tales como las preparadas por miembros polimerizantes de la serie etilénica (hidrocarburos insaturados de fórmula general $C_n H_{2n}$ que contienen un doble enlace), son
10. tenaces, flexibles y dotados de buena inercia química y resistencia a muchos disolventes. El etileno que se usa para preparar polietileno es uno de los mejor conocidos miembros de esta serie.
15. Aunque pudiera parecer que la combinación de cloruro de polivinilo y estas poliolefinas sería muy deseable, los problemas asociados a la mezcla de estos componentes han restringido grandemente el esfuerzo en este sentido. Por ejemplo, es conocida la mezcla mecánica de cloruro de polivinilo y polietileno. Sin embargo, la resultante mezcla es incompatible, tendiendo a producir mezclas de homogeneidad
20. deficiente. Además, se han preparado copolímeros de injerto de polietileno y cloruro de polivinilo disolviendo el polietileno en varios disolventes antes de la reacción (véase, por ejemplo, la patente estadou-
- 25.
- 30.

303297



- nidense nº 2.947.719). Sin embargo, el uso de disolventes es generalmente indeseable, pues tienden a reducir la eficiencia del injerto y estropean las propiedades físicas del producto. Los intentos de
5. evitar el uso de disolventes mediante el empleo de elevadas temperaturas han sido parcialmente satisfactorios, pero estos intentos han tenido también a favorecer la descomposición del cloruro de vinilo durante la polimerización.
10. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora la posibilidad de preparar perfeccionadas mezclas de polímeros de injerto con cloruro de polivinilo y polímeros de olefinas de la serie etilénica a unas temperaturas de reacción bastante bajas y sin el uso de disolventes.
15. En consecuencia, es un objeto principal de esta invención proporcionar composiciones polímeras de injerto de haluro de vinilo - poliolefina dotadas de perfeccionadas propiedades físicas.
20. Otro objeto de la invención es la provisión de composiciones polímeras de injerto de haluro de vinilo - poliolefina dotadas de perfeccionadas propiedades físicas, que se han preparado a bajas temperaturas de reacción y sin el uso de disolventes.
25. Otro objeto es la provisión de métodos y medios en virtud de los cuales se consigan los citados objetos.
30. Otros objetos de esta invención resultarán en parte evidentes y en parte aparecerán más adelante.



300297

Estos y otros objetos se consiguen mediante la adición de un polímero finamente dividido de una olefina de la serie etilénica a un monómero de haluro vinilo y polimerizando éste último mediante técnicas convencionales de polimerización por suspensión de haluros de vinilo.

5.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención y no pretenden fijar limitaciones a la misma. Salvo indicación en contrario, las cantidades indicadas son en peso.

10.

E J E M P L O I

<u>Fórmula</u>	<u>Partes en peso</u>
Peróxido de lauroilo	0,075
Polietileno	3,0
Agua	48
RETHOCCEL (celulosa metilica hidroxipropilica de un punto de gelificación de 65° ó superior)	0,105
Monómero de cloruro de vinilo	27

Las operaciones del procedimiento empleadas para la anterior formulación se llevan a cabo en un recipiente de reacción calentado y agitado. Estas operaciones de procedimiento se describen sucesivamente como sigue: se cargan 48 partes de agua en el recipiente de reacción con agente de suspensión rethocel. Este agente se deja luego disolver, tras lo cual se cargan peróxido de lauroilo, polietileno finamente dividido y monómero de cloruro de vinilo.

15.

20.

Se agita la resultante mezcla a unos 50°C durante 15 y 16 horas aproximadamente. Después de este pe-



riodo, se expulsa el monómero sin reaccionar y se observa que se ha obtenido la conversión de monómero a cloruro de polivinilo en una proporción superior al 93 %. Esta resina es luego filtrada y seca.

5.

EJEMPLO 2.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 usando iguales ingredientes, a excepción de emplearse 3 partes de polipropileno en lugar del polietileno de dicho ejemplo. La conversión de monómero en cloruro de polivinilo es de nuevo superior al 93 %.

10.

EJEMPLO 3.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 usando iguales ingredientes, a excepción de emplearse 3 partes de poliisobutileno en lugar del polietileno de dicho ejemplo. La conversión de monómero en cloruro de polivinilo es de nuevo superior al 93 %.

15.

EJEMPLO 4.

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 usando iguales ingredientes, a excepción de emplearse 3 partes de polioctileno en lugar del polietileno de dicho ejemplo. La conversión de monómero en cloruro de polivinilo es de nuevo superior al 93 %.

20.

EJEMPLO 5.

Se mezclan íntimamente 100 partes de la resina obtenida en el Ejemplo 1 con 2,5 partes de polímero de maleato de estaño y dibutilo (Thermolite 13) y 0,5 parte de mercáptido de dibutilo estaño dilaurilo (Thermolite 20) como estabilizadores, en un rodillo de molino a 300°F. Una comparación de es-

25.

30.

303297



ta lámina molidas con una producida por molido de polietileno con cloruro de polivinilo en las mismas proporciones para formar la mezcla de injerto del Ejemplo 1, muestra que la mezcla de injerto es más compatible y tenaz.

5.

EJEMPLO 6.

<u>Fórmula</u>	<u>Partes en peso</u>
Peróxido de lauroilo	0,40
Polietileno	16,0
Agua	256
Methocel (celulosa hidroxipropilmetilica)	0,48
Monómero de cloruro de vinilo	144

Las operaciones del procedimiento usadas para la anterior formulación se llevan a cabo en un recipiente de reacción agitado y calentado, Estas operaciones se describen sucesivamente como sigue:

10.

se cargan 256 partes de agua en el recipiente de recipiente de reacción con agente de suspensión methocel. Inegose deja disolver el agente de suspensión, tras lo cual se cargan peróxido de lauroilo, polietileno finamente dividido y monómero de cloruro de

15.

vinilo. Se agita la resultante mezcla a unos 68°C durante 15 a 16 horas aproximadamente. Después de este período, se expulsa el monómero sin reaccionar y se observa la obtención de una conversión de monómero en cloruro de polivinilo superior al 93 %. Esta resina es luego filtrada y secada.

20.

EJEMPLO 7.

Se mezclan 100 partes de la resina obtenida



303297

- en el Ejemplo 6 con 2,5 partes de polímero de maleato de estaño y dibutilo (Thermolite 13) y 0,5 parte de mercáptido de dibutilo estaño dilaurilo (Thermolite 20) como estabilizadores, en un rodillo de molino a 300°F. Porciones de la lámina molido, tomadas a diferentes intervalos de tiempo, son moldeadas en planchas de 1/8 de pulgada de espesor y cortadas en muestras de ensayo. Para los ensayos sobre resistencia tensil y distorsión por calor, las muestras miden 1/2 x 1/8 x 5 pulgadas de longitud. Las muestras para ensayos de resistencia a los golpes miden 1/2 x 1/8 x 2-1/2 pulgadas. A efectos comparativos, se muele una mezcla física de homopolímero de cloruro de polivinilo y polietileno en proporciones equivalentes. Los resultados de los ensayos ASTM, mostrados en la Tabla I, son como sigue:

T A B L E I

Resistencia Izod a los golpes (pies-libras/pulgada)	<u>Mezcla de injerto</u>	<u>mezcla molido</u>
5 minutos de molido	2,27	1,50
15 minutos de molido	6,40	1,10
25 minutos de molido	2,25	1,29
Temperatura distorsión por calor, °C	67	68,5
Resistencia tensil, lpc, límite elástico	6140	5040
fallo	6030	4890
% alargamiento, límite elástico	4,2	4,0
fallo	140	27
Módulo ténsil, lpc	2,83 x 10 ⁵	2,61 x 10 ⁵



- 30
- La extracción en Soxhlet de las mezclas de injerto y molida, con azeotropo de tetrahidrofurano-agua (4,3 % de agua) mostró que el 10,4 % de la mezcla molida era insoluble, Por otra parte, un 16,1 %
5. de la mezcla de injerto era insoluble. Los ensayos preliminares muestran que el homopolímero de cloruro de polivinilo por sí solo es completamente soluble y que el polietileno por sí solo es aproximadamente un 95,4 % insoluble en este disolvente particular.
10. Por consiguiente, esencialmente todo el homopolímero de cloruro de polivinilo podría extractarse de la mezcla molida, pero una cantidad notable del cloruro de polivinilo quedó ligada al polietileno en la mezcla de injerto, haciéndose así insoluble. La extracción de estas mezclas con octano, que se considera
15. un buen disolvente del polietileno pero un no disolvente para el homopolímero de cloruro de polivinilo, confirma que había tenido lugar el injerto. De acuerdo con la última extracción, se disolvió un
20. 8,6 % de la mezcla molida mediante octano, pero sólo un 3,1 % de la mezcla de injerto era soluble. Por consiguiente, parte del polietileno se hizo insoluble mediante la fijación de los enlaces de cloruro de polivinilo.
25. EJEMPLO 8.
- Se preparó una mezcla de injerto usando el mismo procedimiento e ingredientes expuestos en el Ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon 9 partes de polietileno en lugar de sólo 3 partes de
30. polietileno. A esta mezcla se le mezclan físicamente



a 165°C 45 partes de resina de cloruro de polivinilo (viscosidad específica = 0,380) por 55 partes de la mezcla de injerto. La resultante composición, al cabo de 15 minutos de molido, muestra buenas propiedades físicas.

5.

EJEMPLO 9.

Se prepara una mezcla de injerto usando igual procedimiento e ingredientes expuestos en el Ejemplo 8. A esta mezcla se le mezclan físicamente 70 partes de resina de cloruro de polivinilo (viscosidad específica = 0,380) por 30 partes de la mezcla de injerto, a 165°C. La resultante composición, después de 15 minutos de molido, muestra buenas propiedades físicas.

10.

EJEMPLO 10.

Se prepara una mezcla de injerto usando igual procedimiento e ingredientes expuestos en el Ejemplo 8. A esta mezcla se le mezclan físicamente 60 partes de resina de cloruro de polivinilideno (viscosidad específica = 0,40) por 40 partes de la mezcla de injerto, a 170°C. La resultante composición, al cabo de 15 minutos de molido, muestra buenas propiedades físicas.

20.

EJEMPLO 11.

Se prepara una mezcla de injerto usando igual procedimiento e ingredientes expuestos en el Ejemplo 8. A esta mezcla se le mezclan físicamente 60 partes de un copolímero de resina de cloruro de vinilo: acetato de vinilo 85:15 (viscosidad específica = 0,30), a 160°C. La resultante composición

25.

30.



muestra, después de 15 minutos de molido, buenas propiedades físicas.

- El polímero de injerto se prepara en la práctica de la presente invención dividiendo finamente el plástico poliolefínico antes de la reacción.
5. De esta manera, se obtiene una reacción de injerto que ordinariamente no tendría lugar. Algunas partículas podrían ser mayores de 0,10 pulgada de diámetro, pero a fin de llevar a cabo el injerto en un grado apreciable, es esencial que el tamaño medio de partícula sea inferior a 0,08 pulgada de diámetro. Naturalmente es posible que una dimensión de una partícula sea considerablemente mayor que una de sus dimensiones transversales. En general, estas
 10. partículas no simétricas serán igualmente eficaces si el peso medio de ellas se aproxima al de las partículas más redondas que tienen menos de 0,08 pulgada de diámetro. Después de dividir finamente el polietileno, se añade simplemente al monómero de haluro de vinilo
 15. y se deja tener lugar la polimerización utilizando las técnicas normales de polimerización por suspensión, tal como se muestra en el Ejemplo 1. El polímero de injerto obtenido en la práctica de la presente invención puede mezclarse luego físicamente con otros
 20. materiales polímeros producidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados, tal como ilustran los Ejemplos 8 a 11, incluyendo al metacrilato polimetílico, acrilonitrilo de estireno, acrilonitrilo de metil estireno-estireno, interpolímeros de butadieno-acrilonitrilo que son ordinariamente incompatibles
 - 25.
 - 30.



tibles con poliolefinas del tipo descrito, sin recurrir a tratamientos ásperos, tales como temperaturas de reacción elevadas y disolventes.

- Las mezclas de injerto formadas en la práctica de la presente invención son aquéllas en las que
5. del 5 al 75% en peso de un polímero finamente dividido de una olefina de la serie etilénica se polimeriza por injerto con el 95 al 25 % en peso de monómero de haluro de vinilo. Sin embargo, en general, es preferible mantener el peso del polímero finamente dividido por debajo del 55 %, puesto que son superiores contenidos, las resistencias a los golpes de la mezcla global tienden a descender (véase explicación
 10. siguiente a la Tabla II). Pueden incorporarse otros materiales monómeros al monómero de haluro de vinilo, con la excepción de que el material monómero total debe comprender por lo menos un 70 % en peso de haluro de vinilo. Los otros monómeros serían monómeros etilénicamente insaturados que sean polimerizables
 15. con los monómeros de haluro de vinilo. Así, el cloruro de vinilideno, los ésteres vinilos de ácido orgánico, acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos y otros compuestos orgánicos insaturados, pueden emplearse como comonómeros.
 20. Los polímeros finamente divididos que se usan en la práctica de esta invención son polímeros finamente divididos que pueden prepararse polimerizando una olefina de la serie etilénica. Por serie etilénica se entienden hidrocarburos insaturados de
 25. la fórmula general $C_n H_{2n}$ que contienen un doble en-
 - 30.



3032

- face. Al objeto de elevar al máximo los resultados de esta invención, n debe mantenerse entre 2 y 8. Más específicamente, la serie etilénica incluida en la presente invención incluye al etileno, propileno, butileno, amileno, exileno, eptileno, octileno y sus isómeros.
- 5.
- Como anteriormente se indica, las mezclas de injerto formadas en la práctica de esta invención pueden mezclarse físicamente con otras composiciones poliméricas que son normalmente incompatibles con las poliolefinas del tipo descrito. Una composición preferida para la formación de material de elevada o media resistencia a los golpes, que puede someterse a extrusión o cilindrase a ritmos relativamente elevados, es una en la que la mezcla por injerto formada en la práctica de esta invención es físicamente mezclada con homopolímero de cloruro de polivinilo con posibles uniones de hasta el 20 % en peso de otros polímeros compatibles. La relación óptima entre el material de injerto a mezclar y el homopolímero de cloruro de polivinilo dependerá en gran medida de la proporción de poliolefina presente en la mezcla de injerto. En otras palabras, cuanto mayor sea el contenido en poliolefina, menor será la compatibilidad de la mezcla con el homopolímero de cloruro de polivinilo y por consiguiente más deficiente serán las resistencias a los golpes. La siguiente Tabla II indica los resultados de composiciones obtenibles en la mezcla de injerto variando la relación entre poliolefina, es decir polietileno, y homopolímero de cloruro-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



303297

ro de polivinilo. Estos resultados se obtuvieron mediante extracción por Soxhlet de la mezcla de injerto con azeotropo de tetrahidrofurano-agua (4,3 % de agua), que disolverá selectivamente al homopolímero de cloruro de polivinilo, como anteriormente se describe, seguido de abstracción con octano, que se considera como un buen disolvente del polietileno, pero no de la porción injertada.

T A B L A I I

<u>materiales iniciales</u>	<u>Composición de mezcla de injerto</u>		
<u>Relación entre polietileno: cloruro de vinilo</u>	<u>% cloruro polivinilo</u>	<u>% polietileno</u>	<u>% injerto</u>
25:75	63.9	17.6	18.5
50:50	24.6	32.5	42.9
75:25	10.0	58.6	31.4

En general, para un mezclado físico óptimo o más compatible, es preferible que la porción injertada de la mezcla de injerto sea igual o mayor que la porción poliolefínica. Por consiguiente, el material de injerto preparado usando una relación polietileno: cloruro de vinilo de 75:25 es menos deseable en cuanto a compatibilidad o resistencias a los golpes para mezclar física o mecánicamente con otros interpolímeros que son normalmente incompatibles con el polietileno, que una relación de 50:50. La tabla II ilustra cómo la proporción entre polietileno y material injertado en la mezcla de injerto aumenta notablemente cuando la relación de polietileno en los ma-



- teriales iniciales se incrementa notablemente por encima del 50 %. Como anteriormente se indica, la cantidad de poliolefina en los materiales iniciales puede oscilar entre el 5 y el 75 %, pero es más preferible del 5 al 55 %. Respecto al mezclado físico de la mezcla de injerto con otros materiales, tales como homopolímero de cloruro de polivinilo, pueden obtenerse buenas mezclas rígidas en las que la porción poliolefínica de la mezcla física final varíe del 5
5. 15 %. Para un buen material de mezcla semi-rígido, la porción de polietileno de la mezcla física final deberá ser del orden del 15 al 25 %. Puede prepararse material de una naturaleza más flexible cuando el contenido de la mezcla física final sea superior al
10. 25 %, pero se ha observado que unos notables incrementos superiores al nivel del 25 % tienden a disminuir la compatibilidad de la mezcla global, con el resultado de un material de resistencia a los golpes más deficiente.
15. 20. En el preferido procedimiento de polimerización por suspensión, el agua, los agentes de suspensión y la poliolefina finamente dividida se cargan primeramente en un recipiente a presión agitado, después de lo cual se cierra herméticamente el recipiente y se evacúa sustancialmente el aire para reducir el contenido en oxígeno. Después de que esto
25. tiene lugar, se añaden el monómero de haluro de vinilo e iniciador y se agita luego la resultante mezcla a temperaturas del orden de 35 a 75°C, hasta completarse sustancialmente la polimerización. El monó-
- 30.



mero restante se expulsa y se recupera la resina por centrifugación y secado. El porcentaje de producción calculado será generalmente superior al 93 %.

- La polimerización puede acelerarse por calor, irradiación y catálisis de polimerización. Los catalizadores que han resultado ser útiles son los peróxidos orgánicos solubles en monómeros, por ejemplo peróxido de benzofilo, peróxido de laurofilo, peróxido de 2,4-diclorobenzofilo, peróxido de acetilo, peróxido de acetil-benzofilo u otros peróxidos asimétricos, hidroperóxido de t-butilo, percarbonatos alquílicos, perboratos, compuestos azo y mezclas de ellos. La cantidad de catalizador variará generalmente dependiendo de la actividad del mismo y de la cantidad de monómero y diluyente. Las polimerizaciones pueden llevarse a cabo también ventajosamente en presencia de reguladores de cadena, tales como hidrocarburos clorados, alcoholes, aldehidos, etc., aunque la eficacia del injerto resulta reducida por su presencia. Adecuados agentes de suspensión que pueden emplearse en la práctica de esta invención son los coloides hidrofílicos, macromoleculares, naturales o sintéticos y surfactantes sintéticos iónicos o no iónicos, y mezclas de ellos.
- Pueden incorporarse en las polimezclas, si se desea, aditivos discrecionales, tales como estabilizadores, rellenos, colorantes, auxiliares de elaboración, lubricantes, plastificadores, etc.
- Entre los auxiliares de elaboración y plastificadores para su incorporación en las polimezclas,



figuran, por ejemplo, los polímeros de metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, componentes epoxilos, parafinas cloradas, etc.

5. Los productos de esta invención son mezclas rígidas o semi-rígidas que son útiles en la preparación de láminas rígidas y semi-rígidas, tubos y objetos moldeados que presentan un equilibrio óptimo entre unas elevadas resistencia a los golpes y tensil.
10. Se caracterizan también por unas buenas propiedades de fluidez a temperaturas de elaboración relativamente bajas, elevado punto de distorsión por calor y excelente resistencia química y a los disolventes. Estas últimas propiedades, así como su elevada resistencia a la radiación ultravioleta, hacen a los productos de esta invención excelentes para muchas aplicaciones en exteriores, tales como tejados ondulados y planos, costaneras, etc. El examen de las muestras de las composiciones retiradas de un molino de rodillos después de tiempos de molido de 5, 10 y 25 minutos, muestra que pueden resistir tiempos de molido relativamente largos sin experimentar degradación térmica, es decir, decoloración. Pueden cilindrarse, moldearse por inyección, someterse a extrusión o fabricarse de otra manera para formar láminas rígidas, tuberías, piezas estructurales, revestimientos de hilos conductores, etc. Cuando sea deseable, pueden reforzarse, por ejemplo con fibras de amianto.
- 25.

Es evidente la posibilidad de introducir muchas variaciones en los productos y procedimientos

30.

35329



expuestos anteriormente, sin apartarse del espíritu y ámbito de esta invención.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del

- 5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
- 10. corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de America con fecha 20 de agosto de 1963 nº 303.400, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia
- 15. del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de preparación de polímeros de injerto"; caracterizándose por lo siguiente:

- 20. 1ª.- Procedimiento de preparación de polímeros de injerto de haluro de vinilo - poliolefina, caracterizado por comprender la adición de una olefina polimerizada y finamente dividida de la serie etilénica a monómero de haluro de vinilo, y la polimerización del monómero de haluro de vinilo por
- 25. técnicas convencionales de polimerización de haluro de vinilo.

- 30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tamaño medio de partícula de la olefina polimerizada finamente dividida de la serie etilénica es inferior a 0,08 pul-



gada de diámetro.

303297

5. 3ª.- Procedimiento de preparación de polí-
meros de injerto de cloruro de vinilo-polietileno,
caracterizado por comprender la adición de polieti-
leno finamente dividido a monómero de cloruro de vi-
nilo, y la polimerización del monómero de cloruro de
vinilo mediante técnicas convencionales de polimeri-
zación de cloruro de vinilo.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación
3ª, caracterizado porque el tamaño medio de partícula
del polietileno finamente dividido es inferior a 0,08
pulgada de diámetro.

15. 5ª.- Procedimiento de preparación de polí-
meros de injerto, de haluro de vinilo - poliolefina,
caracterizado por comprender la adición del 5 al 75 %
en peso de una olefina polimerizada finamente dividi-
da de la serie etilénica al 95 - 25 % en peso de mo-
nómero de haluro de vinilo, y la polimerización del
monómero de haluro de vinilo mediante técnicas con-
vencionales de polimerización de haluro de vinilo.

20. 6ª.- Procedimiento de preparación de polí-
meros de injerto, de haluro de vinilo - poliolefina,
caracterizado porque comprende la adición del 5 al
55 % en peso de una olefina polimerizada finamente
dividida de la serie etilénica al 95 - 45 % en peso
de monómero de haluro de vinilo, y la polimerización
del monómero de haluro de vinilo mediante técnicas
convencionales de polimerización de haluro de vini-
lo.

30. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación

20
303297



6ª, caracterizado porque el monómero de haluro de vinilo contiene hasta el 30 % de otro material monómero por lo menos, que sea copolimerizable con aquél.

5. 8ª.- Procedimiento de preparación de polímeros de injerto; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diez y nueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 ABO 1934

MONSANTO COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
E. P.