



344893

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 464.

344893

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la obtención de copolímeros de estireno de elevada resiliencia."

.=.=.=.=.=.=.=..

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

.=.=.=.=.=.=.=..

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de copolímeros de estireno de elevada resiliencia, mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de polímeros de butadieno.

5.

9 SEP 1967

344893

- Es conocida la obtención de masas de elevada resiliencia, a partir de un copolímero de injerto de butadieno con estireno y acrilonitrilo, de propiedades análogas al caucho, mediante polimerización en emulsión de dicho copolímero con un copolímero de estireno y acrilonitrilo. Esta clase de productos, en caso de contener cantidades relativamente importantes, es decir, aproximadamente un 20%, de caucho, poseen un gran brillo y buenas propiedades mecánicas. Su transformación, sin embargo, presenta dificultades; en comparación con las técnicas de polimerización en suspensión o disolución y en bloque, su preparación es muy complicada y costosa.
- 5.
- 10.

- También es conocido producir masas de gran resiliencia con contenidos relativamente más elevados en acrilonitrilo y propiedades mecánicas comparables con las de los productos arriba considerados, mediante polimerización en suspensión o disolución o bien por polimerización en bloque; pero las masas así obtenidas presentan superficies menos lisas y menos homogéneas, les falta el brillo de los productos arriba citados obtenidos por polimerización en emulsión, y sus características de flujo son poco satisfactorias.
- 15.
- 20.

- Encontróse ahora, que los inconvenientes arriba enumerados no aparecen en la producción, realizada en principio de manera usual y conocida, de copolímeros de estireno de elevada resiliencia mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de homo y/o copolímeros de butadieno
- 25.
- 30.

344893



5. de propiedades análogas al caucho, si por lo menos, el 40 % en peso del acrilonitrilo que ha de emplearse para la polimerización, no se añade sino después de haber formado la fase homogénea de caucho y monómeros una fase dispersa. No existe inconveniente en agregar hasta el 100% de las cantidades necesarias de acrilonitrilo después de estar formada la citada fase dispersa.

10. Los polímeros de estireno así obtenidos, de elevada resiliencia, presentan una superficie homogénea y lisa, gran brillo y excelentes propiedades mecánicas y de transformación. Además, los polímeros del estireno y acrilonitrilo de elevada resiliencia son considerablemente más fáciles de obtener según el procedimiento de la presente invención que según los métodos usuales, lo cual es debido al hecho de que en el procedimiento conforme a la presente invención, la viscosidad de la masa de reacción en vías de preparación es más baja, por lo que las masas pueden ser mezcladas íntimamente.

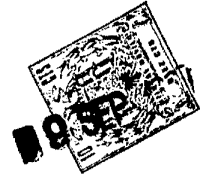
15. Conforme a la presente invención, los polímeros del estireno de elevada resiliencia se preparan ventajosamente por polimerización en suspensión, en disolución o en bloque,

20. La polimerización en suspensión, por ejemplo, se realiza de la siguiente manera: un caucho se disuelve en estireno, añadiendo eventualmente lubricantes usuales, tales como estearato de butilo y/o hidrocarburos alifáticos, aceites blancos industriales y agentes de protección contra el envejeci-

25.

30.

- 4 -
344893



- miento, por ejemplo di-terc.-butil-p-cresol, y operando en presencia de un 0 hasta un 60 % en peso del acrilonitrilo previsto para la polimerización. Conviene polimerizar dicha solución - en continuo o discontinuamente - por vía térmica o en presencia de catalizadores usuales, hasta ascender el contenido en sólidos al 25-35 %. Entonces se añade el acrilonitrilo restante. Sólo en este momento, eventualmente, se agregan catalizadores de polimerización usuales, para luego suspender en agua la mezcla de polimerización en fase acuosa, con ayuda de coloides moleculares protectores y emulsificantes tipo Pickering, por ejemplo polivinilpirrolidona o hidroxil-apatito. Se completa la polimerización de la suspensión así preparada a temperaturas comprendidas entre 80 a 140°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la polimerización en disolución, se procede por ejemplo de la siguiente manera: se prepara primero una disolución de caucho en estireno, añadiendo eventualmente lubricantes usuales, tales como estearato de butilo y/o hidrocarburos alifáticos, aceites blancos industriales, y agentes de protección contra el envejecimiento, por ejemplo di-terc.-butil-p-cresol, y agregando uno 0 hasta un 60 % en peso del acrilonitrilo previsto para la polimerización. Después de añadir a esta solución hasta un 30 % en peso, respecto a los monómeros, de disolventes, por ejemplo etilbenceno o tolueno, se polimeriza la disolución, eventualmente en presencia de catalizadores usuales, hasta que el contenido en sólidos esté comprendido entre el 15 y el 40 %. Entonces se añade el resto del acrilonitrilo
- 20.
- 25.
- 30.

344893



9 SEP 1967

nitrilo necesario y se completa la polimerización. Operando bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de disolventes, se obtienen polímeros en bloque.

- En cada uno de estos procesos de polimerización, se parte de una disolución homogénea de caucho en la mezcla de monómeros. En el transcurso de la polimerización, se forma una segunda fase que consiste en una disolución de copolímero de estireno y acrilonitrilo en monómeros disueltos, y cuya cantidad aumenta continuamente, mientras disminuye la de la fase caucho/monómeros. Entonces, llega un momento en que se igualan las cantidades de las dos fases y se produce un cambio de la coherencia de las fases, es decir, la fase caucho/monómeros pierde su coherencia y se convierte en fase dispersa, mientras que la fase inicialmente dispersa del copolímero en el monómero se convierte en fase coherente. Sólo después de verificado dicho cambio de fases, se añade la cantidad restante del acrilonitrilo necesario para la polimerización.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El estireno y acrilonitrilo utilizados para la polimerización, se obtienen según métodos usuales y conocidos. Por homo y copolímeros del butadieno, se entienden polímeros que se disuelven en los monómeros susodichos sin formación de geles y que han sido obtenidos de manera usual, mediante polimerización en emulsión o en disolución; no contienen, convenientemente, más de un 25 % de estireno. El peso molecular de estos polímeros está comprendido entre 175.000 y 350.000, la viscosidad intrínseca, entre
- 25.
- 30.



344893

1,7 y 2,8 y la viscosidad Mooney (ML-4', 100°C), entre 25 y 65.

5. Los copolímeros de estireno de elevada resiliencia obtenidos según el procedimiento objeto de la presente invención son apropiados para la fabricación de objetos moldeados, por ejemplo cajas de baterías eléctricas o cajas de radio.

Las partes y tantos por ciento indicados en los siguientes ejemplos se refieren al peso.

10. El método de la presente invención se explica a continuación, más en detalle en la polimerización en suspensión (ejemplos 1 hasta 6). En los ejemplos 1 hasta 3, se empleó como componente blando, un polibutadieno obtenido con ayuda de n-butil-litio.

15. La viscosidad Mooney (ML-4', 100°C) ascendió a 37,5 la dureza Defo, a 425, la elasticidad Defo, a 4 (ambos valores medidos a 30°C) y el contenido en 1,2-vinilo, al 9%. Este caucho se disuelve en disolventes aromáticos sin formación de geles.

20. Ejemplo 1:

Se prepara una solución disolviendo 9 partes de polibutadieno, 0,2 partes de di-terc.-butil-p-cresol como agente de protección contra el envejecimiento, 0,4 partes de estearato de butilo como agente lubricante, 10 partes de acrilonitrilo y 80,4 partes de estireno. En tres reactores de agitación montados en serie, de los que los dos primeros son autoclaves, dicha solución se polimeriza de manera continua, hasta ascender el contenido en sólidos

25.

30. al 33 %. Las velocidades de paso y las dimensiones



344893

9 SEP 1967

de los tres reactores están calculadas de tal manera que se logra la siguiente distribución en cuanto a tiempos de residencia y temperaturas en los diferentes reactores:

- 5. Reactor 1: 1,5 horas - 100°C
- Reactor 2: 2 horas - 95°C
- Reactor 3: 1,75 horas - 105°C

- 85 partes del polímero preparado continuamente por la polimerización térmica arriba descrita, se mezclan con 15 partes de acrilonitrilo, después de lo cual se le añade a la masa de reacción así preparada todavía un 0,32 % de peróxido de benzoilo, disuelto en una pequeña cantidad de estireno. A 150 partes de esta mezcla, se agregan a continuación, bajo enérgica agitación, 200 partes de fase acuosa, que contiene un 0,2 % de polivinilpirrolidona (Luviskol K 90) y un 0,1 % de pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Entonces, se polimeriza primero durante 10 horas a 80°C y luego, durante otras 10 horas, a 95°C. Las perlas obtenidas se aíslan, se lavan, secan y se transforman en probetas de ensayo (los resultados se indican en la tabla 1)
- 10.
 - 15.
 - 20.

Ejemplo 2

(Primer ejemplo comparativo con 1)

- 25. La solución de partida se compone de 9 partes de polibutadieno, 0,2 partes de agente de protección contra el envejecimiento, 0,4 partes de agente lubricante así como 25 partes de acrilonitrilo y 65,4 partes de estireno, Las condiciones de
- 30. polimerización son las mismas que en el ejemplo 1,

8
344893



a excepción de las temperaturas:

Reactor 1: 93°C

Reactor 2: 91°C

Reactor 3: 100°C

5. Los contenidos en sólidos resultantes corresponden a los del ejemplo 1. Se opera bajo las mismas condiciones de polimerización que en el ejemplo 1, pero con la única diferencia de que se prescinde de la segunda adición de acrilonitrilo. (Los valores del ensayo correspondiente se indican en la tabla 1).

Ejemplo 3:

(Segundo ejemplo comparativo con 1)

15. En este caso, la solución de partida no contiene acrilonitrilo; éste (25 % de la fase orgánica) sólo se añade al pre-polímero antes de proceder a la adición del catalizador. Las demás condiciones de trabajo son las mismas que en el ejemplo 1. (El resultado de los ensayos correspondientes se indica en la tabla 1).

20.

T A B L A 1

Resultado de los ensayos a los que se han sometido los poliestirenos de los ejemplos 1 hasta 3:

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
25. Resistencia a la tracción kg/cm ² DIN 53 455	367	338	364
Alargamiento a la rotura % DIN 53 455	15,5	6	5
Resiliencia Kg cm/cm ² DIN 53 453	18	12	10

30. Aspecto de objetos moldeados

344893,



	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
dos por inyección	Superficie brillante, buen brillo	Superf. mate, mal brillo	Superf. brillante buen brillo
5. Índice de fluidez gr/ 5 min. (Melt index)	0,9	0,3	0,5
Fluidez de la masa fundida polímera	buena	mala	buena
Elaborabilidad			
10. Resistencia a la gasolina	excelente	buena	excelente

Los valores indicados en la tabla 1 evidencian las ventajas que ofrece el procedimiento objeto de la presente invención, en comparación con los métodos usuales. Gracias a la gran elasticidad del material, los objetos terminados son muy resistentes a la rotura, propiedad que es asegurada, además, por la tenacidad extraordinaria del producto. La superficie de los objetos así fabricados es absolutamente homogénea y tiene un brillo hermoso. En cuanto a estas últimas propiedades, incluyendo la fluidez, también el producto del ejemplo 3 tiene valores satisfactorios, pero no los tiene en lo referente a la resiliencia.

Empleando el litio-polibutadieno más arriba indicado y operando según se ha descrito en el ejemplo 1, se obtiene con el procedimiento objeto de la presente invención una combinación, inesperadamente buena, de propiedades en el poliestireno de elevada resiliencia.

En los ejemplos 4 y 5 se empleó un caucho del tipo llamado termocaucho, que contiene un 23,5 %



344893

de estireno. Su viscosidad Mooney (ML-4', 100°C) asciende a 45, la dureza Defo, a 1200 (30°C) o bien a 500 (80°C) y la elasticidad, a 35 (30°C) o bien a 32 (80°C).

5. Ejemplo 4:

90 partes del termocaucho arriba indicado se disuelven en 1150 partes de estireno y 75 partes de acrilonitrilo; después de añadir 1,5 partes de t-dodecil-mercaptano, se polimeriza la masa durante 6 horas a 108°C, en un autoclave provisto de un mecanismo de agitación y un refrigerador de reflujo. A continuación, se agregan 0,75 partes de peróxido de di-terc.-butilo y 180 g de acrilonitrilo, se agita el conjunto enérgicamente, se añaden 3000 partes de fase acuosa y se completa la polimerización; dicha fase acuosa es una disolución de 15,45 partes de fosfato trisódico, 23 partes de cloruro cálcico, 10,25 partes de hidróxido de amonio al 10% y 35 partes de dodecil beneceno sulfonato sódico en 3000 partes de agua.

La suspensión acuosa así preparada se polimeriza, bajo una presión del orden de 4 a 5 atms. rel. (regulada con nitrógeno), durante 5 horas a 120°C, durante 3 horas a 125°C y durante otras 6 horas, a 140°C. Los resultados de los ensayos realizados en los productos así obtenidos se indican en la tabla 2.

Ejemplo 5:

(Primer ejemplo comparativo con 4)

30. Se parte de la misma mezcla de reacción



344893

que en el ejemplo 4, con la diferencia de que dicha mezcla de partida ya contiene la cantidad total del acrilonitrilo que ha de entrar en la composición del producto deseado, y de que se reduce la temperatura, durante la pre-polimerización (en sustancia) a 97°C (Los valores finales se indican en la tabla 2).

5.

Ejemplo 6:

(Segundo ejemplo comparativo con 4)

Se procede según se ha descrito en el ejemplo 3, es decir, la cantidad total del acrilonitrilo previsto no se añade sino inmediatamente antes de agregar la fase acuosa. Los resultados de los ensayos realizados en probetas normalizadas se indican en la tabla 2.

10.

15.

T A B L A 2

Resultados de los ensayos a los que han sido sometidos los poliestirenos de elevado resiliencia de los ejemplos, 4, 5 y 6:

	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>
20. Resistencia a la tracción kg/cm ² DIN 53 455	360	305	375
Alargamiento a la rotura % DIN 53 455	29	15	19,5
Resiliencia Kgom/cm ² DIN 53 453	7,8	6,4	5,8
25. Indice de fluidez gr/5 min. (Melt index)	0,9	0,3	0,6
Aspecto de objetos moldeados por inyección	brillante	mate	brillante
Fluidez	buena	mala	buena

30.

344893



También en este caso, el producto de elevada resiliencia obtenido siguiendo el procedimiento objeto de la presente invención (ejemplo 4) tiene las mejores propiedades mecánicas.

5. Ejemplo 7:

Los compuestos de moldeo objeto de la presente invención pueden obtenerse también por polimerización en disolución, en cuyo caso se puede proceder de la siguiente manera:

10. Una disolución de 5,7 partes de polibutadieno (viscosidad Mooney (ML-4', 100°C) 38, dureza Defo, elasticidad Defo 4, contenido en 1,2 - vinilo: 10%), 97 partes de estireno, 4 partes de acrilonitrilo y 0,03 partes de di-terc.-butil-p-cresol como agente de protección contra el envejecimiento y 8 partes de etil-benceno como disolvente, se polimeriza en una instalación compuesta de 3 calderas y 2 torres, hasta ascender el contenido en sólidos al 80%. A continuación, se elimina de la disolución de polimerización, a 230°C y en vacío los monómeros residuales y el disolvente.

Se opera bajo las siguientes condiciones de polimerización.

25. Caldera 1: temperatura = 102°C, tiempo de residencia = 1,2 horas, contenido en sólidos = 6% (la fase del caucho constituye todavía la fase coherente).
30. Caldera 2: temperatura = 109°C, tiempo de residencia = 2,5 horas, contenido en sólidos = 24% (la fase del caucho ya se ha convertido en fase dis-

344893



persa).

- En la caldera 3 se añaden ahora, conforme a la presente invención, 13 partes de acrilonitrilo (por medio de una bomba) a la disolución preparada de la manera descrita.
5. En la caldera 3, se opera a 95°C , con un tiempo de residencia de 2,5 horas y un contenido constante en sólidos de un 30%. En cada uno de los tres reactores, la presión asciende a 5 atms. rel. La polimerización ulterior tiene lugar en 2 torres provistas de mecanismos de agitación; con un tiempo de residencia de 5 horas y aumentando la temperatura continua y paulatinamente desde 95 hasta 140°C . se polimeriza hasta ascender el contenido en sólido al 80%. A continuación, se libera la disolución de polimerización obtenida, en el vacío, de los monómeros residuales y del disolvente utilizado, después de lo cual se le incorpora un 1% de estearato de butilo. La masa de moldeo de elevada resiliencia resultante tiene las siguientes propiedades:
15. Resistencia a la tracción 280 kg/cm^2
Alargamiento a la rotura: 32% DIN 53 455
Resiliencia 9 kg/cm^2 DIN 53 453
20. Melt index: 1 gr/5 min.
Superficie: $0,35 \mu$
Indice Vicat: 88
Contenido en gel. 18%
- Ejemplo 8:
25. En caso de prescindir de la adición en
- 30.



344893

- dos etapas (conforme a la presente invención) de la cantidad total del acrilonitrilo previsto para la polimerización, es decir, si se polimeriza una disolución de 5,7 partes de polibutadieno en 95
5. partes de estireno, 17 partes de acrilonitrilo, 0,03 partes de di-terc.-butil-p-cresol y 8 partes de etil-benceno, bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 7, se obtiene un producto final el cual, después de lubricado con un 1% de estearato de buti-
10. lo, presenta los siguiente valores:
- | | |
|---------------------------|------------------------|
| Resistencia a la tracción | 350 kg/cm ² |
| Alargamiento a la rotura: | 15 % |
| Resiliencia | 6 kgcm/cm ² |
| Mel index: | 0,6 gr/5 min |
| 15. Superficie: | 0,4 μ |
| Indice Vicat: | 88 |
| Contenido en gel: | 14 %. |
- De esta tabla se deduce, que gracias a la adición en dos etapas, propuesta por el presente invento,
20. de la cantidad de acrilonitrilo necesaria para la polimerización, se consigue una mejora considerable de las propiedades mecánicas. La resistencia a la gasolina es buena en ambos casos considerados.
- En los ejemplos 9 y 10, se emplea un cau-
25. cho preparado en disolución con ayuda de catalizadores a base de litio sustancia orgánica, y que contiene un 25 % de estireno,
- Frente a los cauchos usuales tipo "hot-
30. rubber" o SBR, este caucho se denomina también SBR estérico, Su viscosidad Mooney (ML-4', 100°C ascien-



344893

19 SEP 1958

5. de a 57, la dureza Defo, a 3000 (30°C) o bien a 800 (80°C), y la elasticidad, a 32 (30°C) o bien a 27 (80°C). La distribución de los isómeros de la proporción de butadieno es la siguiente: el 27 hasta 30 % = 1,2-vinilo; el 73 hasta 70 % = 1,4.

10. La producción del poliestireno de elevada resiliencia se realiza en una instalación de 5 reactores con mecanismos de agitación. Los reactores 1 y 2 están provistos de refrigeradores de reflujo, los reactores 3, 4 y 5 son autoclaves.

Ejemplo 9:

15. 8 partes de caucho SBR estérico se disuelven en 76 partes de estireno. Después de añadir 10 partes de isopropilbenceno así como 5 partes de acrilonitrilo y 1 parte de ftalato de di-n-butilo como lubricante, se alimenta la disolución al primer reactor, donde se polimeriza durante 1,5 horas a 102°C. La mezcla así obtenida, que se compone del polímero formado, de monómeros todavía
20. sin reaccionar, de disolvente y lubricante, se lleva ahora continuamente al segundo reactor para ser polimerizada durante 1,5 horas a 97°C. Durante la polimerización de la mezcla en dicho segundo reactor, se le añade una cantidad de acrilonitrilo calculada de manera que la concentración total de éste asciende al 10,2 %. La disolución polimérica saliente de la caldera 2 contiene un 57,8% de
25. la cantidad total del acrilonitrilo previsto para entrar en la composición del producto tipo anticho
30. que se desea obtener. A continuación, se lle-



344893

9 SEP 1967

- va la mezcla de reacción al reactor 3, donde se polimeriza durante 1,5 horas a 113°C . En este estado, se añade continuamente una cantidad de acrilonitrilo calculada de manera que su proporción en la masa saliente del reactor 3 asciende al 17,65 %, respecto a la disolución polímera.
5. En los reactores 4 y 5, se opera con tiempos de residencia de 3 horas y temperaturas de polimerización de 121 y 126°C , respectivamente. En un husillo de desgasificación, se libera luego el compuesto obtenido de componentes volátiles para proceder a continuación, a la fabricación de probetas de ensayo. Los resultados de los ensayos correspondientes se indican en la tabla 3
10. Ejemplo 10:
(ejemplo comparativo con 9)
- En este caso, la mezcla de partida ya contiene la cantidad total del acrilonitrilo. Las demás condiciones de trabajo son las mismas que en el ejemplo 7.
20. En cuanto a los resultados, véase la tabla 3
- En los ejemplos 11 y 12, se emplea como caucho un polibutadieno obtenido con ayuda de un catalizador Ziegler. La viscosidad Mooney (ML-4', 100°C) asciende a 40, la dureza Defo, a 1070 (30°C) o bien a 820 (a 80°C), la elasticidad correspondiente, a 37 (30°C) o bien 28 (80°C).
25. Ejemplo 11:
30. Las condiciones de trabajo son las mismas

344893



9 SEP 1961

que en el ejemplo 9, a excepción del caucho utilizado. Los resultados de los ensayos correspondientes se indican en la tabla 3.

Ejemplo 12:

5. (Ejemplo comparativo con 11)

La cantidad total del acrilonitrilo a emplear se encuentra desde un principio, disuelta en la mezcla de partida. Se opera bajo las condiciones descritas en el ejemplo 11. Los resultados de los ensayos correspondientes se indican en la tabla 3.

10.

T A B L A 3

Ejemplos:	9	10	11	12
Resistencia a la tracción kg/cm ² DIN 53 455	380	480	280	285
Alargamiento a la rotura % DIN 53 455	14	1	21	8
Resiliencia kgcm/cm ² DIN 53 453	8,4	7,1	7,8	6,8
Meltindex gr/5 min.	1,2	0,3	1,0	0,35

20.

En comparación con las muestras 10) y 12) los compuestos de elevada resiliencia 9 y 11 producidos conforme a la presente invención, se distinguen por propiedades inesperadamente buenas en cuanto a alargamiento y tenacidad o resistencia mecánica, siendo a la vez satisfactorias su superficie y propiedades de transformación.

25.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la

30.



344893

- 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
5. el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el número B 88 858 de 10 de septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
10. esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ESTIRENO DE ELEVADA RESILIENCIA", caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de estireno de elevada resiliencia, mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo, en presencia de homo y/o copolímeros de butadieno, caracterizado porque en una primera etapa, el polí-
20. mero de butadieno se disuelve en estireno, en presencia de hasta un 60% en peso del acrilonitrilo previsto para la polimerización, y hasta un 30% en peso de disolventes, respecto a los monómeros; en una segunda etapa, se polimeriza la disolución resultan-
25. te; en una tercera etapa, se añade, después de que la fase homogénea de caucho y monómeros se convierta en fase dispersa, por lo menos, el 40% en peso del acrilonitrilo previsto, y en una cuarta y última
30. etapa, se completa la polimerización de la mezcla de reacción en fase acuosa, a temperaturas comprendidas entre 80 y 140°C.



344893

9 SEP 1961

2.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de estireno de elevada resiliencia, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

9 SEP 1961

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GÓMEZ ACEBO Y C^{DA}
p. p. Filiales: E. Hernández Ruiz

