

786/67

EX-F



348336

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

PLASTUGIL

entidad francesa, domiciliada en 53 rue  
Saint-Cyr, 69 Lyon-Terreaux, Francia, re-  
lativa a:

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION CONTINUA  
EN MASA"

=====

Inventores: Ernest Fivel, Michel Goudot,  
Paul Vergnaud.

Prioridad: Solicitud de patente en Francia  
nº P.V. 87 399 de fecha 14 di-  
ciembre 1966.



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a la polimerización del estireno, solo o en mezcla con una proporción menor de un agente modificador, en materiales termoplásticos moldeables o extruibles designados con el término general de "poliestirenos" en el cual están englobadas las variedades resistentes al impacto, por una parte, y al calor, por otra parte, de estos materiales. - - - - -

10. Esta polimerización del estireno impone la resolución de delicados problemas de exotermia. Se topa a menudo con dificultades para controlar la reacción con objeto de obtener polímeros de calidades convenientes para el moldeo y la extrusión y que presenten propiedades mecánicas satisfactorias. - - - - -

15. Se sabe que la aptitud para el moldeo y las propiedades mecánicas del poliestireno están condicionadas a la vez por el peso molecular medio del polímero y la repartición de los diversos valores de peso molecular. Para que el conjunto de estas propiedades sea satisfactorio para el polímero, se admite que su peso molecular medio, expresado en K Wert o valor K según FIKENTSCHER (Cellulose Chemie 13, 58, 1932), debe estar comprendido entre 50 y 80. - - - - -

20. Pero, un valor tal de K no es siempre fácil de obtener en condiciones industriales. En efecto, a la temperatura de polimerización en que la velocidad de reacción es fácil

25.



- mente controlada, el porcentaje de polímero formado es bastante bajo y el peso molecular medio de este polímero, demasiado elevado. Inversamente, a la temperatura en la cual el peso molecular medio es conveniente, la velocidad de reacción es demasiado elevada y hace el control de la reacción muy difícil. Diversas soluciones han sido tanteadas para evitar estas dificultades. Se ha realizado ya esta polimerización en emulsión o en suspensión acuosa, obteniendo así mayores facilidades de intercambios térmicos, pero los productos obtenidos están impurificados por diferentes impurezas introducidas en la mezcla de reacción. - - - - -
- 5.
- 10.

Las mismas observaciones se aplican a los procedimientos que utilizan solventes y catalizadores. - - - - -

- Estos son en definitiva los procedimientos de polimerización en masa que dan los productos más puros y que disfrutan del mayor favor de los prácticos. - - - - -
- 15.

- Sin embargo, la dificultad inherente a los procedimientos de polimerización en masa reside en la gran exotermia de la reacción. Los procedimientos conocidos hasta ahora han debido soslayar la dificultad. Algunos trabajan a baja temperatura en una fase de prepolimerización, después efectúan una polimerización final a temperatura creciente en los límites de control de la exotermia. Este conduce a unas resinas de repartición muy amplia de peso molecular, lo que influye en las propiedades generales. Otras efectúan primeramente la fase de prepolimerización en masa, después acaban con una polimerización en suspensión. Esto permite resolver mejor los problemas de exotermia, pero con-
- 20.
- 25.



duce a productos que presentan los inconvenientes expuestos anteriormente. - - - - -

5. Así pues, incluso los procedimientos de polimerización en masa presentaban hasta ahora unos inconvenientes importantes los cuales la aplicación de la presente invención permite evitar. - - - - -

10. La invención tiene por objeto un procedimiento de polimerización continua en masa del estireno y de mezclas de estireno con una proporción menor de un agente modificador constituido por un elastómero o ácido metacrílico, que permite llegar en condiciones industriales a unos polímeros satisfactorios en todos los puntos. - - - - -

15. Según este procedimiento, se hace pasar en continuo entre dos paredes diatérmicas, el estireno monómero, eventualmente adicionado con un agente modificador, en forma de capas delgadas, durante un tiempo de reacción de aproximadamente 15 minutos a 3 horas, a una temperatura de reacción constante comprendida entre 130 y 160°C aproximadamente y que corresponde para el polímero formado a un valor K según FIKENTSCHER, comprendido entre 50 y 80, teniendo la relación de la superficie S de intercambio térmico de las dos paredes diatérmicas respecto al espesor  $e$  del monómero que circula entre ellas, referida a la unidad de volumen de la masa en reacción, un valor evaluado en unidades CGS de  $0,02 \text{ cm}^{-2}$  como mínimo y preferentemente comprendida entre  $0,04$  y  $0,06 \text{ cm}^{-2}$ , se recoge a la salida de las paredes diatérmicas una mezcla de monómero que no ha reaccionado y polímero de estireno que contiene 30 a 80% y preferentemente 60 a 80%, de polímero, y se se



para este polímero del monómero. - - - - -

5. El procedimiento según la invención, se caracteriza así por la polimerización de forma continua en masa, del estireno eventualmente adicionado con un agente modificador, en un solo paso en flujo laminar, entre paredes diatérmanas a temperatura constante elevada, con un alto rendimiento de transformación comprendido entre 30 y 80%. - - - - -

10. La duración de reacción que puede oscilar entre 15 minutos y 3 horas, es preferentemente de 1 hora. El polímero obtenido presenta, además de un valor K apropiado, una repartición de peso molecular muy estrecha que le confiere unas propiedades mecánicas óptimas. - - - - -

15. Tal como se ha indicado precedentemente, el procedimiento según la invención es aplicable tanto a la homopolimerización del estireno como a la polimerización de este último en presencia de una proporción menor, que no sobrepasa generalmente el 15% en peso de la mezcla, de un agente modificador. Este agente está constituido o bien por un elástomero (caucho natural o sintético tal como el caucho estireno-butadieno, de modo que se obtengan los polímeros conocidos bajo el nombre de poliestirenos "choc" o bien con ácido metacrílico monómero que permite mejorar el comportamiento al calor de los poliestirenos obtenidos. - - - - -

25. En su patente nº 318.904, relativa a "Procedimiento de copolimerización en masa continua de estireno y de metacrilato de metilo", el solicitante ha descrito un procedimiento del mismo tipo para la copolimerización del estireno y del metacrilato de metilo. - - - - -



No era sin embargo en modo alguno evidente que un procedimiento de este tipo pueda aplicarse a la polimerización del estireno, siendo diferentes las condiciones. Además, importaba determinar específicamente para la polimerización del estireno, por una parte la temperatura apropiada de reacción, y por otra parte la relación apropiada S/e. - -

Se indicará a continuación como han sido determinados la temperatura de reacción y la relación S/e, que permite satisfacer los criterios del valor K y de porcentaje de transformación enunciados anteriormente. Para ello, se ha estudiado primeramente la influencia de la temperatura de reacción sobre el valor K del polímero obtenido y sobre la velocidad de reacción. - - - - -

La tabla siguiente resume los resultados obtenidos:

15. TABLA I  
Velocidad inicial de polimerización y  
valor K en función de la temperatura

T <sup>o</sup> C	Velocidad inicial % hora	valor K
---	-----	-----
20. 90	1	93
100	2	85
120	8	75
130	16	69
140	30	64
25. 150	46	58
160	70	53
170	94	46
180	105	

En esta tabla, se deduce que, para tener unos valores K satisfactorios para el moldeo y las propiedades del polímero, es decir K comprendido entre 50 y 80, o mejor entre 55 y 70, es necesario escoger unas temperaturas de reac-



ción por lo menos iguales a 125°C y comprendidas preferente-  
 mente entre 130 y 160°C. Pero, estas temperaturas son las  
 que provocan unas velocidades de reacción tales que será ne-  
 cesario combatir eficazmente la exotermia. Es así que a  
 5. 160°C, la concentración en polímero con relación a la carga  
 aumenta de 1% aproximadamente por minuto, lo que quiere de-  
 cir que para 100 Kg de carga inicial de monómero, es neces-  
 rio prever la eliminación continua de 170 Kcal por minuto.

10. Se puede trazar la curva que da la constante de  
 velocidad  $\alpha$  en función de la temperatura. En abscisas se lle-  
 va el inverso de la temperatura  $t$  en grados centígrados mul-  
 tiplicada por  $10^3 \left(\frac{1000}{t}\right)$ , y en ordenadas según una escala  
 logarítmica decimal el valor  $\alpha'$  en inverso de la hora ( $h^{-1}$ ).  
 La fig. 1 en el plano anexo reproduce esta curva. Teniendo  
 15. en cuenta errores espermentales, es posible asimilar esta  
 curva a una recta entre 100 y 180°C, lo que permite atri-  
 buir a la velocidad de reacción el valor  $V = 470. C \exp\left(\frac{-1004}{t}\right)$   
 ecuación en la cual  $t$  representa la temperatura en grados  
 centígrados y C la concentración de estireno en la mezcla de  
 20. reacción monómero/polímero, en un instante dado. - - - - -

Esta ecuación expresa el hecho de que la velocidad  
 a la vez disminuye cuando la concentración en estireno dis-  
 minuye en la mezcla de reacción, y crece de forma exponen-  
 cial en función del aumento de la temperatura. - - - - -

25. La reacción es de primer orden y la recta logarít-  
 mica así trazada representa el desarrollo en las mejores con-  
 diciones de intercambio térmico. - - - - -

Para fijar estas condiciones de intercambio tér-



5. mico óptimas, se ha efectuado una serie de experiencias haciendo variar, para una temperatura de polimerización constante (150°C) elegida en el intervalo indicado anteriormente, la relación S/e y determinando en cada caso el porcentaje de transformación en polímero en 23 minutos. La relación S/e por unidad de volumen es homogénea a la inversa del cuadrado de una longitud y se expresa así en unidades CGS en  $\text{cm}^{-2}$ .

10. La tabla siguiente resume los resultados de estas experiencias.

TABLA II

Variación del porcentaje de transformación en polímero en función de la relación S/e a la temperatura de 150°C

	S/e en $\text{cm}^{-2}$	% de transformación en veintitrés minutos
15.	0,9	19
	0,5	22
	0,3	25
	0,2	28
	0,12	33
20.	0,05	aproximadamente 47

La fig. 2 del plano anexo traduce los resultados de esta tabla. En abcisas, se ha llevado la relación S/e en  $\text{cm}^{-2}$  y en ordenadas el porcentaje de conversión en 23 minutos (% Co/23 min.).

25. De esta curva, se puede deducir la relación mínima admisible de S/e. Se ve que comprende una porción asintótica al eje de las ordenadas. Para tener una reacción controlable, es necesario evitar situarse demasiado netamente en



la porción asintótica. - - - - -

Esto corresponde para  $S/e \geq 0,02$ , esta relación se sitúa preferentemente entre 0,04 y 0,06. - - - - -

5. Se utiliza para efectuar la polimerización un aparato de polimerización apropiado, ventajosamente constituido por un polimerizador de espacio anular de paso del monómero regulado a un valor conveniente. Un polimerizador de este tipo está representado en sección longitudinal, con arrancado parcial, en la fig. 8 del plano anexo. Comprende

10. dos cilindros concéntricos 1 y 2, siendo el cilindro interior 2 rotativo en el interior del cilindro 1 y estando provisto de un filete helicoidal 3 que hace avanzar el monómero en el espacio anular practicado entre los dos cilindros. - -

15. El monómero es inyectado en 4 y sale del aparato en 5, puede preverse una bomba de extracción de tornillo 6. El cilindro 1 está rodeado por una camisa 7 en la cual circula un fluido de regulación térmica según las flechas  $f_1$ . El cilindro 2 es hueco y se puede igualmente inyectar en el mismo por una canalización 8 fluido de regulación térmica

20. que circula según las flechas  $f_2$ . Un cálculo elemental muestra que en este caso, la relación  $S/e$  es igual a  $\frac{2}{(R - R')^2}$ , siendo R y R' los radios de los cilindros exterior e interior del aparato. - - - - -

25. Se deduce  $R - R' \leq 10$  cm. El límite inferior del intervalo  $R - R'$  está definido por unas consideraciones de orden práctico, puesto que no puede apenas descender por debajo de 0,2 cm. Se puede, si se desea, disponer de varios cilindros amovibles interiores, que permitan realizar una



serie de intervalos anulares, comprendido entre 0,2 y 10 cm.

5. Tal como se ha indicado más arriba, interesa no sobrepasar, a la salida del aparato, un porcentaje de polimerización superior al 80%, ello para evitar que el producto resulte demasiado viscoso. Por consiguiente, a la salida del aparato, el producto es enviado a un desvolatilizador de tipo clásico. El monómero en exceso, volatilizado, es enviado de nuevo al polimerizador, mientras que el polímero es extraído. - - - - -

10. En las condiciones preferidas de funcionamiento, se pueden así obtener en una hora aproximadamente, unos porcentajes de polimerización del orden de 65 a 75% y ésto, con el mínimo de manipulaciones. - - - - -

15. Los polímeros obtenidos presentan una repartición de pesos moleculares muy estrecha. De ello resulta una ausencia de productos de bajo peso molecular, que presenta inconvenientes en el plan de la fluidez. Por el contrario, la especificidad del procedimiento ha permitido poner en evidencia un fenómeno extremadamente interesante, que es la constancia de las propiedades en un campo muy amplio de valores K. La curva de la fig. 3 muestra la variación de la resistencia a la tracción R (en Kg/cm<sup>2</sup>) en función del valor K. Se ve que esta resistencia a la tracción conserva un valor muy sensiblemente constante entre K = 55 y K = 70.

20. La curva de la fig. 4 muestra la variación de la fluidez en función del valor K. La fluidez está expresada por el índice de fluidez F determinado de la manera siguiente. El producto fundido a ensayar es empujado bajo una pre-



sión constante en un molde en forma de espiral, y el índice de fluidez atribuido al producto es proporcional a la longitud de la porción de espiral que ocupa. Se trata pues de una medida relativa, siendo la fluidez tanto mayor como elevado es el índice. Se constata en la fig. 4 que la fluidez para  $K = 55$  es bastante superior a la obtenida para  $K = 70$ . Se puede pues sin inconveniente bajar el valor  $K$  a un nivel del orden de 55 conservando, sin embargo, unas propiedades mecánicas que sean próximas a las de los productos comerciales para los cuales  $K = 60-65$ . - - - - -

El procedimiento se aplica en condiciones de cinética próximas a la obtención de poliestirenos modificados "choc" y "calor", en razón de la influencia limitada en estas condiciones de pequeños contenidos de agentes modificadores. - - - - -

En lo que se refiere a poliestireno "choc", los ensayos muestran que se puede, según el presente procedimiento, fabricar productos de este tipo de muy buena calidad, tal como se ilustra en las figuras 5 y 6. - - - - -

Estas dan las curvas de variación de la resistencia al choque Izod con entalla (R.C.) en Kg/cm/cm y del índice de fluidez (F) en función del porcentaje de elastómero (E%) - en el ejemplo un caucho SBR corriente - con respecto al estireno. Las curvas trazadas están identificadas por unas cifras que corresponden a los poliestirenos "choc" de valores  $K$  diferentes con o sin lubricante (siendo este último en el ejemplo un aceite mineral) conforme al código siguiente:



- 1 - Valor K = 63 sin lubricante,
- 2 - " = 63 con "
- 3 - " = 59 sin "
- 4 - " = 59 con "
- 5. 5 - " = 55 sin "

Las curvas de la fig. 5 muestran que para unos valores K comprendido entre 55 y 63, la resistencia al impacto varía poco con K. La resistencia aparece netamente mejorada en presencia de lubricante. Es así que de la curva 2, se obtiene un valor de resistencia al choque Izod con entalla del orden de 15,5 para 15% de elastómero. - - - - -

La adición de lubricante, como podría normalmente entenderse, mejora el índice de fluidez del poliestireno de resistencia al impacto obtenido, tal como resalta de las curvas de la fig. 6. - - - - -

Se puede pues decir que el descenso de K hacia 55-58 para un producto con lubricante que permite obtener una muy buena resistencia al impacto, junto a una buena fluidez y a unas propiedades mecánicas convenientes. - - - - -

La fig. 7 se refiere a los poliestirenos que resisten al calor, gracias a la adición, como modificador, de ácido metacrílico. La figura ilustra gráficamente la temperatura de distorsión T (en °C) conforme a la norma ASTM D-648 en función del porcentaje de ácido metacrílico (Met %) con relación al estireno. Esta figura pone en evidencia las temperaturas elevadas de distorsión obtenidas con pequeños porcentajes de ácido metacrílico. Los productos obtenidos son perfectamente transparentes, aunque su composición esté muy



lejos de la mezcla azeotrópica estireno-ácido metacrílico.

Se notará así que todos los polimeros anteriores obtenidos por el procedimiento según la invención, adquieren, debido a este procedimiento, unas propiedades particulares ventajosas que hacen de ellos verdaderos productos industriales nuevos. - - - - -

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin, sin embargo, limitarla. Los ejemplos 1 a 3 se refieren a la obtención de poliestireno sin modificador, llamado poliestireno "cristal", los ejemplos 4 a 6, a la obtención de poliestireno "choc", y el ejemplo 7 a la del poliestireno "calor".

EJEMPLO 1

Para obtener el poliestireno cristal que tenga el valor  $K = 65$ , es necesario tener una temperatura de trabajo del orden de  $140^{\circ}\text{C}$ . - - - - -

El reactor, cuyo recinto de reacción está constituido por un espacio anular de 60 mm, está lleno de estireno; se lleva a la temperatura deseada ( $140^{\circ}\text{C}$ ) bajo presión de  $8 \text{ kg/cm}^2$  hasta alcanzar un porcentaje de conversión de 60%. Se adiciona entonces en continuo, y siempre bajo presión, estireno monómero a razón de 6,400 Kg por hora, de modo que se mantenga constante este porcentaje de 60%. El producto pasa seguidamente a un desvolatilizador de donde se extrae el monómero que es reciclado a continuación. El tiempo de permanencia es de tres horas. Se extruyen 4 Kg del producto por hora cuyo valor de choque Izod entallado es de  $1,3 \text{ Kg/cm/cm}$  y la resistencia a la tracción de  $530 \text{ Kg/cm}^2$ .



EJEMPLO 2

Para obtener un poliestireno cristal que tenga el valor  $K = 60$ , es necesario trabajar a una temperatura del orden de  $150^{\circ}\text{C}$ . Se operará como anteriormente, y en el mismo reactor, pero adoptando un porcentaje de conversión de 65% y un caudal de alimentación de 9,800 Kg a la hora. El tiempo de permanencia es de dos horas y se extruyen 7 Kg por hora de un producto cuyo valor de choque Izod entallado es de 1,29 Kg/cm/cm y la resistencia a la tracción de

10. 525 Kg/cm<sup>2</sup>. - - - - -

EJEMPLO 3

Para obtener un poliestireno cristal que tenga el valor  $K = 55$ , es preciso trabajar a una temperatura del orden de  $160^{\circ}\text{C}$ . Se operará como anteriormente, y en el mismo reactor, pero adoptando un porcentaje de conversión de 60% y un caudal de alimentación de 12,800 Kg por hora. El tiempo de permanencia es de una hora y media, y se extruyen 9 Kg por hora de un producto cuyo valor de choque Izod entallado es de 1,25 Kg/cm/cm y la resistencia a la tracción de

20. 520 Kg/cm<sup>2</sup>. - - - - -

EJEMPLO 4

Se disuelven 6 partes de caucho en 94 partes de estireno bajo agitación durante cuatro horas. Se alimenta en continuo como anteriormente con la solución precedente.

25. Para obtener un polímero que tenga el valor de  $K = 63$ , es preciso trabajar a una temperatura del orden de  $155^{\circ}\text{C}$ . Operando en el mismo reactor que el mencionado en el ejemplo 1 y de la misma manera, se irá hasta un porcentaje de conversión de 60%, lo que dará un porcentaje de elastómero de 10%



- en el producto final. El caudal de alimentación es de 7,8 Kg por hora y el de extrusión del 4,7 Kg. El tiempo de permanencia es de dos horas y media. Las características mecánicas del producto obtenido son: choque entallado: 5 Kg/cm/cm; resistencia a la tracción: 350 Kg/cm<sup>2</sup>. - - - - -
- 5.

EJEMPLO 5

- Se disuelven 9 partes de caucho en 91 partes de estireno bajo agitación durante cuatro horas. Se alimenta en continuo como anteriormente con la solución precedente.
10. Para obtener un polímero que tenga un valor de  $K = 59$ , es necesario trabajar a una temperatura del orden de 160°C. Operando en el mismo reactor que el mencionado en el ejemplo 1 y de la misma manera, se irá hasta un porcentaje de conversión de 60%, lo que dará un porcentaje de elastómero de 15%
15. en el producto final. El caudal de alimentación es de 13 Kg por hora, y el de la extrusión de 7,8 Kg. El tiempo de permanencia es de una hora y media. Las características mecánicas del producto obtenido son: choque Izod entallado: 12 Kg/cm/cm; resistencia a la tracción: 340 Kg/cm<sup>2</sup>. - - - - -

20. EJEMPLO 6

- Se disuelven 9 partes de caucho en 91 partes de estireno y se adicionan tres partes de lubricante. Se alimenta en continuo como anteriormente con la solución precedente. Para obtener un polímero que tenga el valor de  $K = 63$ ,
25. es necesario trabajar a una temperatura del orden de 155°C. Operando en el mismo reactor que el mencionado en el ejemplo 1 y de la misma manera, se irá hasta un porcentaje de conversión de 60%, lo que dará un porcentaje de elastómero de 15% en el producto final. El caudal de alimentación es



de 10 Kg por hora, y el de la extrusión de 6 Kg. El tiempo de permanencia es de dos horas. Las características mecánicas del producto obtenido son: choque Izod entallado: 15,5 Kg/cm/cm; resistencia a la tracción: 260 Kg/cm<sup>2</sup>. - - - - -

5. EJEMPLO 7

Se mezclan 5 partes de ácido metacrílico con 95 partes de estireno. Para obtener un poliestireno calor que tenga el valor K = 58,5, es necesario trabajar a una temperatura del orden de 147°C. Se operará como anteriormente, en el mismo reactor, pero adoptando un porcentaje de conversión de 60% y un caudal de alimentación de 9 Kg por hora. El tiempo de permanencia es de dos horas y se extruyen 5,4 Kg por hora, de un producto cuya temperatura de distorsión es de 107°C. - - - - -

15. Desde luego, la invención no está limitada a los modos de realización descritos, que no han sido dados más que a título de ejemplos. - - - - -

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Procedimiento de polimerización continua en masa, partiendo de estireno y de mezcla de estireno con una proporción menor de un agente modificador constituido por un elastómero o ácido metacrílico, caracterizado porque se hace pasar en continuo, entre dos paredes diatérmanas, el estire-



no monómero eventualmente adicionado con un agente modifica-  
dor, en forma de capas delgadas, durante un tiempo de reac-  
ción aproximadamente de 15 minutos a 3 horas, a una tempera-  
tura de reacción constante comprendida entre 130 y 160°C

- 5. aproximadamente y que corresponde para el polímero formado a un valor K según Fikentscher, comprendido entre 50 y 80, teniendo la relación de la superficie (S) de intercambio tér-  
mico de las dos paredes diatérmanas respecto al espesor (e)  
de monómero que circula entre ellas, referida a la unidad de
- 10. volumen de la masa en reacción, un valor evaluado en unida-  
des CGS de  $0,02 \text{ cm}^{-2}$  como mínimo, preferentemente comprendi-  
do entre  $0,04$  y  $0,06 \text{ cm}^{-2}$ , se recoge a la salida de las pare-  
des diatérmanas una mezcla de monómero que no ha reaccionado  
y de polímero de estireno que contiene 30 a 80%, y preferen-  
temente 60 a 80%, de polímero y se separa este polímero del
- 15. monómero. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la duración de la reacción es de una hora  
aproximadamente. - - - - -

- 20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,  
caracterizado porque el agente modificador está en propor-  
ción que no sobrepasa el 15% en peso de la mezcla. - - - - -

- 25. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque el elastómero  
que sirve de agente modificador, con objeto de obtener po-  
liestireno de alta resistencia al impacto, es caucho natural  
o un caucho sintético, tal como el caucho de estireno-buta-  
dieno. - - - - -



5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estireno monómero o su mezcla con el agente modificador es enviada al espacio anular previsto entre dos cilindros concéntricos sometidos ambos a la acción de un fluido de regulación térmica, estando este espacio comprendido entre 0,2 y 10 cm. - - - - -

6.- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION CONTINUA EN MASA". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de tres láminas de dibujos que la ilustran.

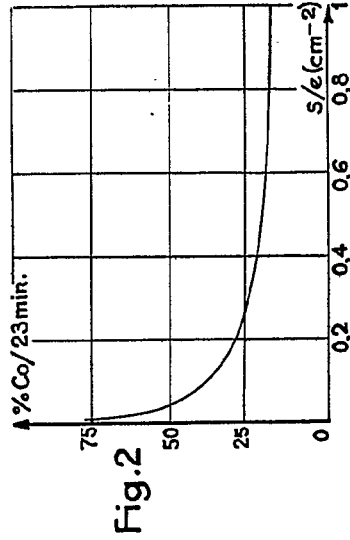
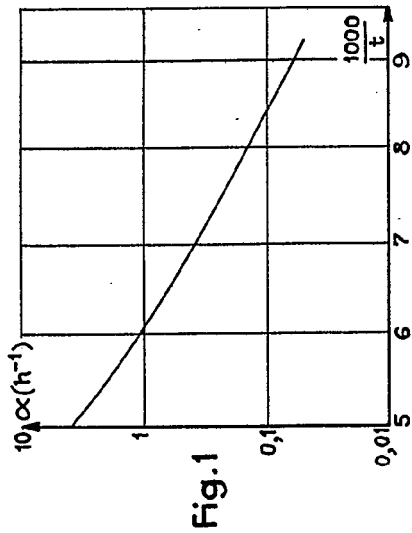
BARCELONA, -6 DIC. 1967.

A. M. CURELL SUÑOL

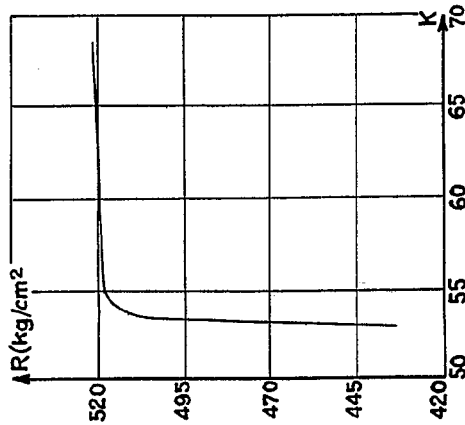
Por Poder  
Firmado: J. Carbonell

340336

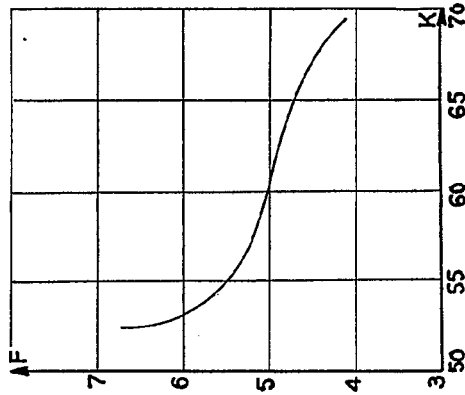
340336



**Fig.3**



**Fig.4**



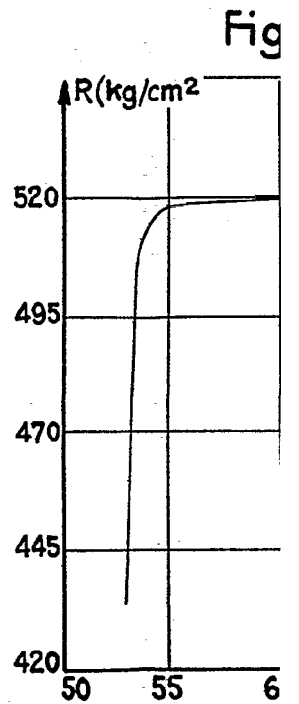
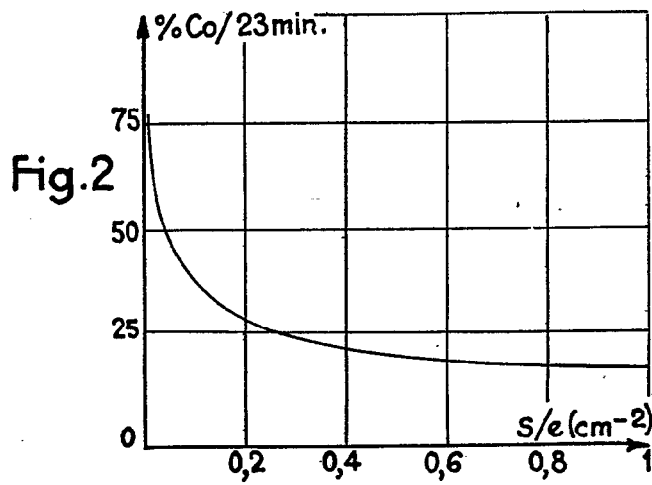
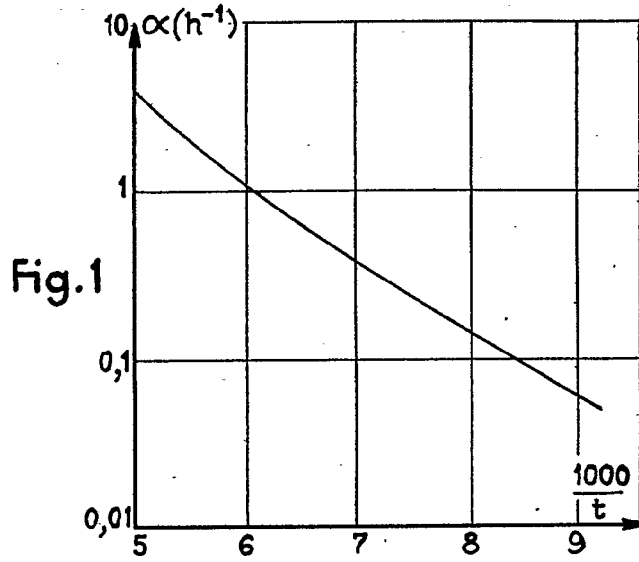
BARCELONA, - 9 DIC. 1987.

F. M. CURELL SUÑOL

*Claustrum*

Per Poder  
Estatutari de Catalunya

343336



34 9336



Fig.3

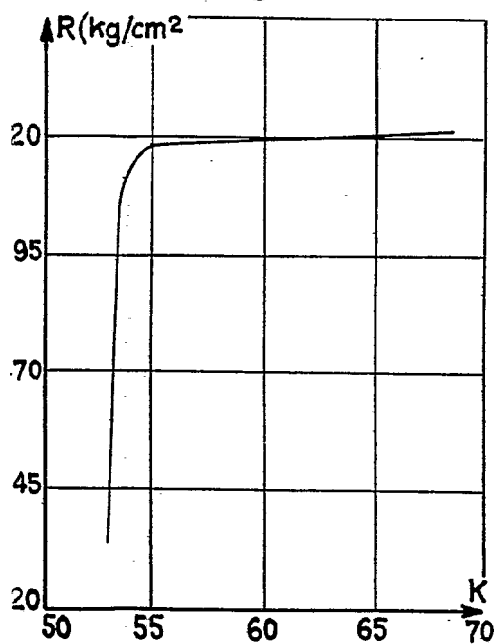
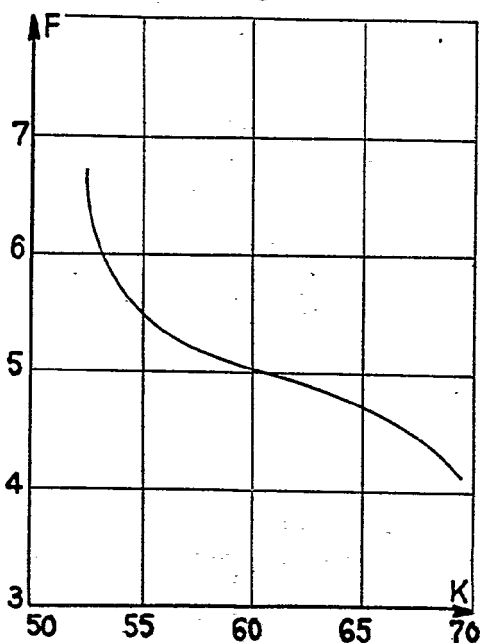


Fig.4



BARCELONA, - 6 DIC. 1967.

M. CURELL SUÑOL

Por Poder  
Firmado: J. Garbater

340336

340336



Fig.5

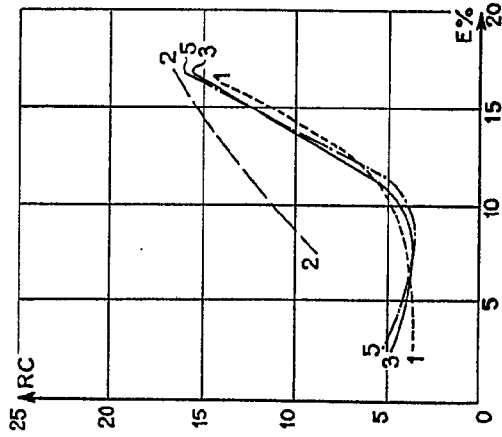


Fig.6

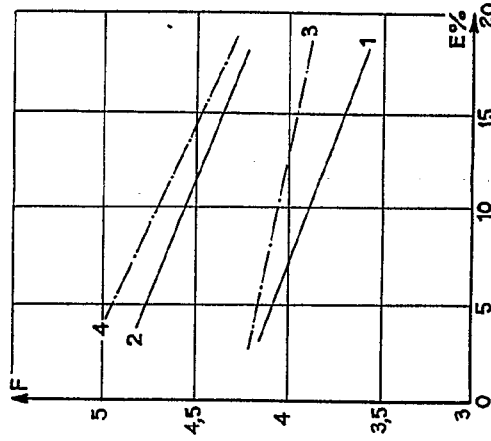
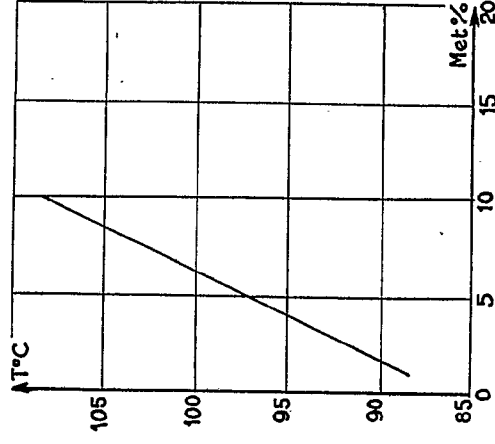


Fig.7



BARCELONA, - 6 DIC. 1967.

M. CURELL SUÑOL

*Clanton*

For Poder  
Firma: J. CURELL

348336

Fig.5

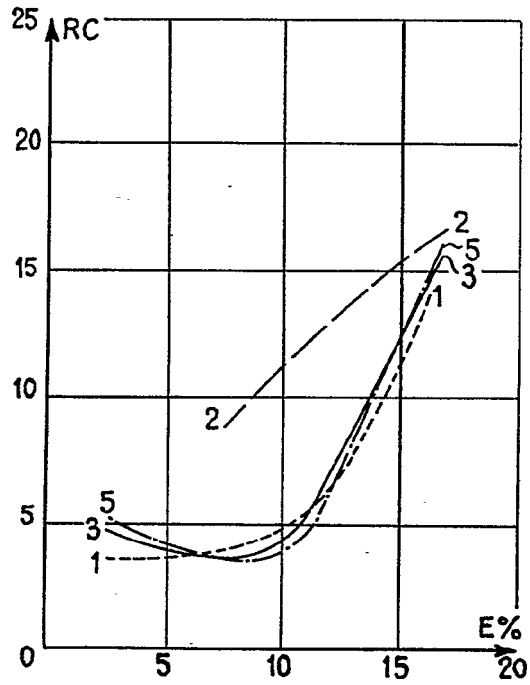
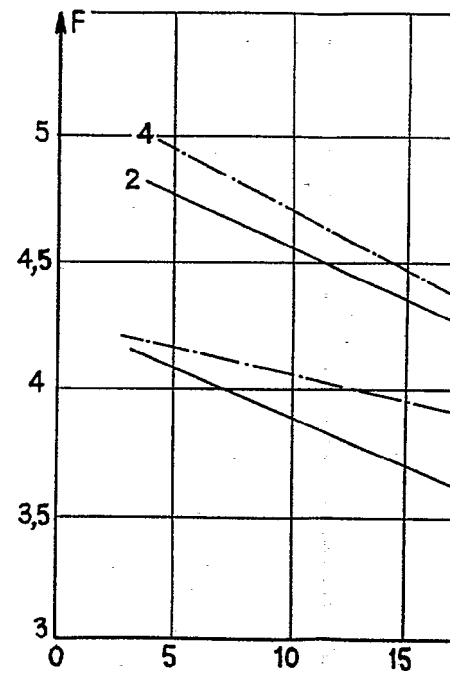


Fig.6



343330



Fig.6

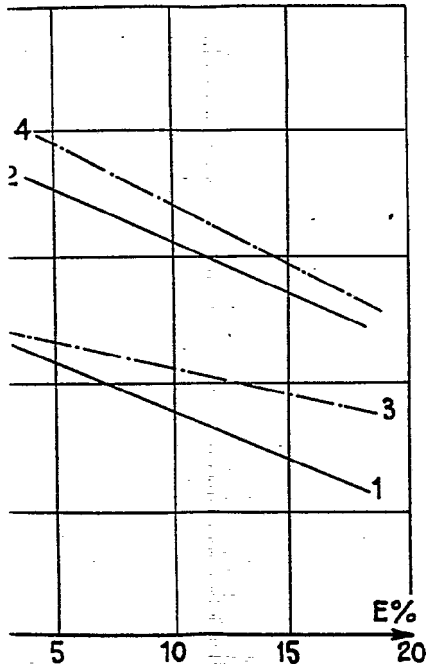
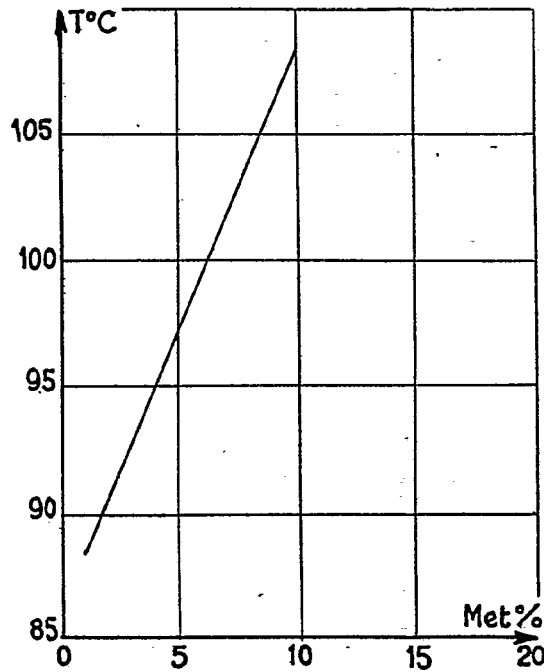


Fig.7



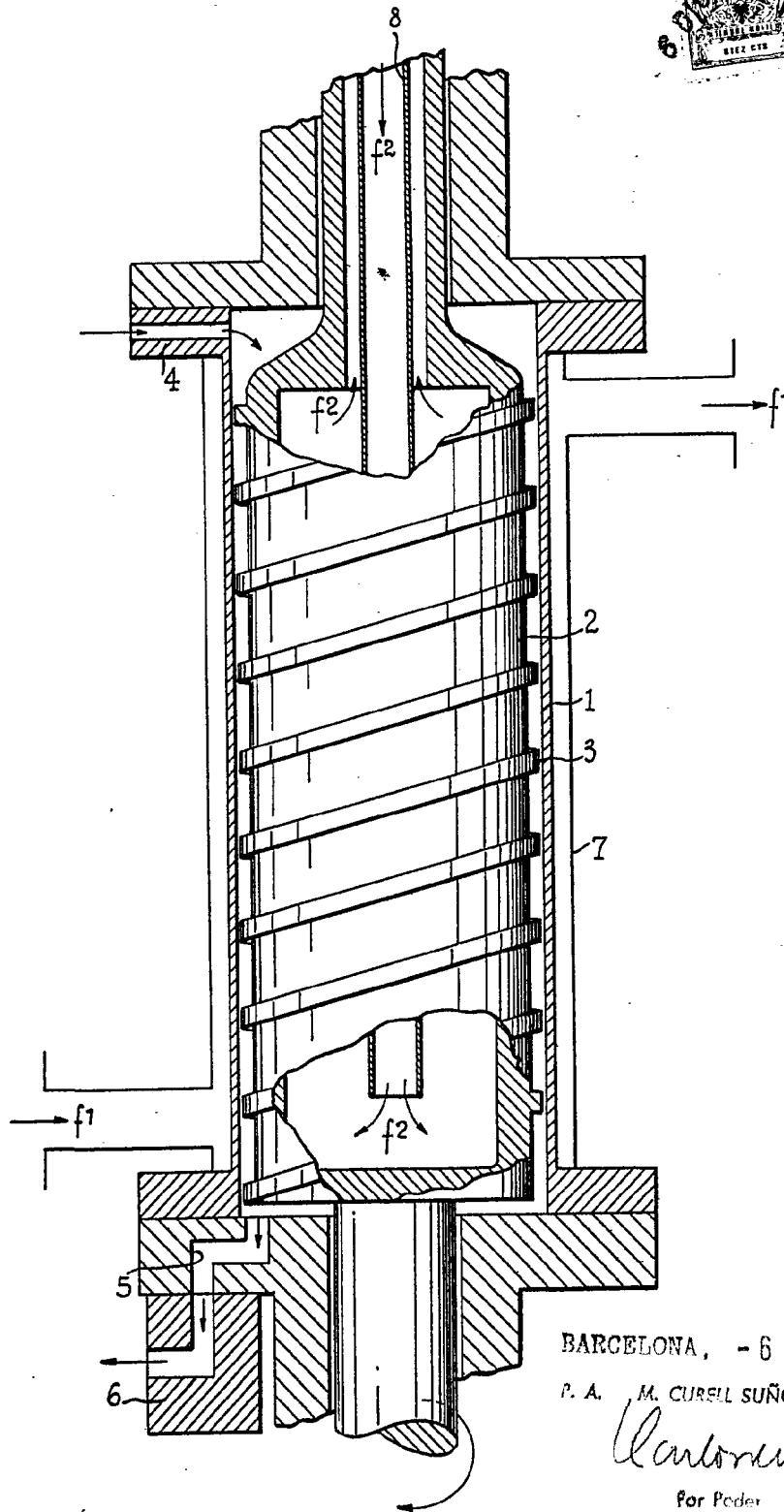
BARCELONA, - 6 DIC. 1967

M. CURELL SUÑOL

*Cartonen*

Por Poder  
Firmado: J. CURELL SUÑOL

Fig.8



BARCELONA, - 6 DIC. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carbonell*

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell