



11

418248

P.- 55.422

08-12-0227A SP

418248

Int. Cl.: C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 800 North Lindberg Boulevard, San Luis,  
Missouri 63166, Estados Unidos de Amé-  
rica

por: "UN PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL PARA RETARDAR LA  
INFLAMABILIDAD DE UNA COMPOSICION DE POLIMEZ-  
CLA DE POLIMERO AROMATICO DE MONOVINILIDENO"  
(Clase Internacional C08f)

418248



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los materiales poliméricos de la familia del es  
tireno que incluyen poliestireno y sus copolímeros, polies  
5 tireno resistente al impacto que contiene fases de hule  
dispersadas como polimezclas y más recientemente copolíme  
ros y terpolímeros de estireno resistentes al impacto han  
alcanzado una utilidad comercial grande como plásticos fir  
mes para ingeniería. Tales plásticos aparecen como partes  
10 estructurales de utensilios, automóviles y viviendas.

La industria ha desarrollado muchas calidades  
mejoradas de tales materiales pero, sin embargo, con la  
necesidad siempre creciente de plásticos de alta eficien-  
cia, los tipos más autoextinguibles han sufrido de propie  
15 dades físicas inadecuadas tales como firmeza y resistencia  
al impacto.

Los plásticos autoextinguibles han sido formu-  
lados con varios aditivos que cuando se agregan en canti  
dades suficientes para producir propiedades de autoextin  
20 ción en el polímero hacen que las propiedades físicas  
sean seriamente dañadas.

Los materiales a prueba de fuego tales como los  
compuestos alifáticos y aromáticos, halogenados, que son  
compatibles con los plásticos de la familia de polímeros  
25 de estireno actúan a menudo como plastificadores y abaten

418248



el módulo, reduciendo la resistencia a la tensión. Se cree que tales materiales se descomponen y proveen una fase gaseosa de halógeno que inhibe la combustión en fase gaseosa del plástico o quizá el mecanismo de pirólisis inicial.

5                   Ciertos compuestos orgánicos, particularmente los compuestos de óxido metálico, cuando se utilizan en combinación con el compuesto orgánico halogenado, parecen catalizar su descomposición o entrar en una cadena de reacciones para formar halogenuros metálicos que son retardadores efectivos de las llamas. Tales sistemas no son predecibles porque dichas combinaciones abaten el punto de fusión del polímero haciendo que se pirolíce más fácilmente y de aquí, que se incremente realmente la inflamabilidad. Más allá de la inflamabilidad, tales combinaciones han causado la degradación de los sistemas poliméricos durante el tratamiento térmico o por exposición a la luz.

10

15

Los plastificadores poliméricos que contienen halógenos tales como cloruro de polivinilo y olefinas cloradas se han ensayado para vencer las deficiencias de los compuestos orgánicos halogenados de peso molecular inferior. Dichos materiales poliméricos, sin embargo, según se utilizan en los plásticos de la familia del estireno han disminuido su estabilidad térmica durante el tratamiento y dan propiedades físicas inferiores, particularmente un módulo inferior, una deformación térmica inferior

20

25

418248



y una resistencia al impacto menor.

Los problemas anteriores han sido resueltos en las polimezclas poliméricas de impacto de la familia del estireno mediante la presente invención incorporando un hule de cloropreno injertado, novedoso, particular, que provea tanto propiedades de autoextinción como propiedades físicas superiores tales como resistencia al impacto y módulo. Se ha descubierto además que cuando la fase de hule de cloropreno injertado, novedoso, se inserta con monómeros aromáticos de monovinilideno, halogenados, y se mezcla con una fase polimérica rígida que tenga como monómeros halogenados, las propiedades de autoextinción de la polimezcla se mejoran ulteriormente.

15

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición de polimezcla de polímero aromático de monovinilideno que comprende:

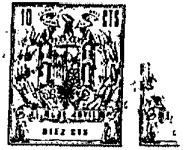
20

A.- Un polímero de por lo menos un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado, en donde dicha porción de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye de 0% a aproximadamente 45% en peso de dicho polímero, y

25

21.9.73.

418248



B.- un hule de cloropreno injertado, dicho hule injertado con:

1.- por lo menos un monómero aromático de monovinilideno, y

5 2.- un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado en donde dicha porción de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye de 0% a aproximadamente 45% en peso de los monómeros totales injertados, el hule de cloropreno injertado mencionado está presente en una  
10 cantidad de aproximadamente 16,5% a 80% en peso de la polimezcla, proveyendo aproximadamente 15% a 40% en peso de hule de cloropreno en la polimezcla, y  
15 en donde:

por lo menos uno de dichos monómeros aromáticos de monovinilideno provee un halógeno combinado químicamente con la polimezcla,  
20 en donde dicho halógeno es cloro combinado en la cantidad de por lo menos aproximadamente 11% en peso o bromo combinado por lo menos en aproximadamente 6% en peso.

25 La presente invención se refiere también a métodos para producir polimezclas autoextinguibles, de alto



impacto, de la familia del estireno mezclando uniformemente una mezcla de un polímero aromático de monovinilideno con un hule de cloropreno injertado.

5

DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

Según se emplea en la presente, el término polimezcla representa una mezcla mecánica de polímeros incompatibles en donde el mezclado se realiza en la fase fundida con la fase polimérica de menor volumen estando dispersada uniformemente en la fase polimérica de mayor volumen en el estado fundido y enfriado.

En la presente invención, la fase de hule de cloropreno injertado es dispersada o polimezclada en la fase mayor de poliestireno o copolímero de poliestireno mediante el trabajo convencional en fusión de una mezcla mecánica de los dos. El trabajo en fusión y el mezclado se realizan convencionalmente, por parte de aquellos expertos en la tecnología, a través de extrusión, molienda o tratamiento en una mezcladora de Banbury, por ejemplo en donde la fase de polímero-estireno alcanza una temperatura de fusión de 204 a 232°C. Pueden estar presentes en el baño fundido otros aditivos, v.gr, antioxidantes, lubricantes y pigmentos.

25

Tales polimezclas de poliestireno tienen la rigi-

418248



dez y módulo de la fase externa mayor de poliestireno o copolímero de poliestireno. La fase interna de hule de cloropreno injertado existe como pequeñas partículas de hule que proveen a la polimezcla con mucho mayor resistencia al impacto que la que puede proveer la fase polimérica externa, rígida, como una sola fase. Se considera que dichas partículas de hule son centros de alivio de esfuerzos que dan a la polimezcla alta resistencia al impacto, mayor alargamiento acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, metilmetacrilonitrilo y similares, con acrilonitrilo y metacrilonitrilo y similares siendo los preferidos.

El contenido de halógeno químicamente combinado de la polimezcla debe estar por arriba de cierto nivel para pasar las pruebas de autoextinción establecidas por Underwriter Laboratories. Los valores de AE-0 a AE-1 mediante la prueba anterior se consideran como de autoextinción. La presente invención provee un método para incorporar la cantidad crítica de halógeno en polimezclas de poliestireno para pasar estas pruebas y proveer aún una polimezcla con excelentes propiedades físicas tales como resistencia al impacto y buena deformación térmica. El hule de policloropreno injertado, novedoso, tiene entonces la doble función de proveer halógeno y firmeza a la polimezcla. El hule injertado se modifica ulteriormente teniendo

418248



un tamaño de partícula particular para resistencia al impacto y procesabilidad, proveyendo alto brillo sobre artículos moldeados.

5 El policloropreno contiene aproximadamente 40% de cloro combinado. La cantidad de policloropreno utilizado en la polimezcla puede variar entre 15% y 40%, preferiblemente entre 20% y 30%, dependiendo de la resistencia al impacto necesaria en la polimezcla, sin embargo, el porcentaje no puede ser menor que 15% ya que el contenido  
10 crítico de cloro necesario para proveer propiedades de autoextinción a la polimezcla se hace entonces demasiado bajo.

15 El halógeno provisto por los monómeros aromáticos de halogenomonovinilideno puede proveer propiedades de autoextinción a la polimezcla. El mecanismo no se comprende completamente, pero sin embargo, dicho halógeno combinado no se ha encontrado tan efectivo como el halógeno suministrado por la fase de hule de policloropreno. Puede establecerse hipotéticamente que el halógeno químicamente  
20 ligado al hule está menos fuertemente soportado que el halógeno ligado al monómero aromático de monovinilideno debido a la estabilización de resonancia del anillo de benceno, y de aquí, al quemar el cloropreno se hace más fácilmente disponible el halógeno, por lo menos en los primeros  
25 momentos de quemado del polímero, para extinguir el polí-

418248



mero en combustión.

Independientemente de la teoría, para las propiedades de autoextinción, fue descubierto que debe estar combinado químicamente en la polimezcla, por lo menos  
5 aproximadamente 27% de cloro del cual por lo menos aproximadamente 6% debe ser cloro provisto por la fase de hule de policloropreno.

Los halógenos, tales como bromo, se ha encontrado que son más eficientes que el cloro para proveer propiedades de autoextinción. En particular, el bromo suministrado por un monómero de monovinilo es doblemente efectivo con respecto al cloro en peso, para proveer propiedades de autoextinción.  
10

Preferiblemente, entonces, el cloro provisto por la fase de hule de cloropreno puede proveer de aproximadamente 6% a aproximadamente 16% en peso de cloro químicamente combinado en la polimezcla, y el cloro del monómero aromático de monovinilideno puede proveer correspondientemente de 21% a 11% en peso de cloro químicamente combinado  
15 en la polimezcla, dando un total de aproximadamente 27% en peso de cloro que se encuentra que es necesario para proveer los polímeros de calidad autoextinguible. Si se suministra bromo por medio del monómero aromático de monovinilo, entonces puede proveerse aproximadamente 11% a 6%  
20 en peso en combinación con aproximadamente 6% a 16% de cloro  
25

418248



ro de la fase de hule de policloropreno.

El componente de hule de la polimezcla puede ser el cloropreno o copolímeros de cloropreno y otros monómeros, v.gr, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 5 estireno, arhalógenoestireno, alfa-halogenoestirenos, aralquilestirenos, alfa-alquilestirenos, cloruro de vinilo; o mezclas de policloropreno y otros hules sintéticos o naturales, v.gr, polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, isopreno, hules de nitrilo, hule de acrilato, 10 terpolímeros de butadieno-estireno-acrilonitrilo, terpolímeros de cloropreno-butadieno-estireno, terpolímeros de cloropreno-butadieno-acrilonitrilo, hules halogenados y similares.

Si se utilizan los copolímeros de cloropreno, el 15 copolímero debe contener suficiente cloropreno para proveer de 6% a 16% de cloro al sistema polimérico a través de la fase de hule.

Los hules de cloropreno se encuentran comercialmente disponibles como neopreno de la E. I. DuPont de Nemours and Company como hules sólidos o hules contenidos en emul- 20 siones. Los hules sólidos generalmente preferidos son los tipos de Neopreno W que no contiene antioxidante, que son incoloros, tienen buena estabilidad térmica para su tratamiento y son solubles o dispersables en los monómeros aromáticos de monovinilideno y de nitrilo etilénicamente 25

21.9.73.

418248



insaturado ya sea en combinación o individualmente. Una  
mezcla de polimerización de policloropreno, halogenoesti-  
reno, estireno y acrilonitrilo, en donde el hule está en  
solución o dispersado en los monómeros de reacción se po-  
5 limerizará haciendo que los monómeros se injerten sobre  
las moléculas de hule de policloropreno como cadenas in-  
jertadas para formar un hule de cloropreno interpoliméri-  
co o injertado. A medida que la polimerización progresa se  
forma también en la mezcla de reacción un polímero de halo-  
10 genoestireno, estireno y acrilonitrilo (EAN). A medida que  
la fase de EAN se hace mayor que la fase injertada, la fa-  
se de hule se invertirá para convertirse en la fase inter-  
na como una partícula de hule injertado dispersada en EAN.  
Bajo agitación, esta dispersión se hace una dispersión o  
15 polimezcla uniforme de hule de cloropreno injertado en po-  
límero de EAN. Dichas polimezclas tienen mucho mayor re-  
sistencia al impacto que la fase de EAN rígida sola. En  
la presente invención, el cloropreno injertado provee la  
combinación novedosa no solamente de mejorar la resisten-  
20 cia al impacto de la fase de EAN mayor sino también de cau-  
sar el retardo de las llamas y la autoextinción en la po-  
límezcla de EAN.

Si no se utiliza acrilonitrilo, entonces se in-  
jerta un polímero de estireno y halógenoestireno sobre el  
25 hule de cloropreno y la fase rígida se convierte en un po-

418248



límero de estireno-halogenoestireno. De la misma manera, el estireno puede no ser utilizado en el polímero y los injertos de halógenoestireno, v.gr, monocloroestireno o monobromoestireno se forman sobre los hules de policloro  
5 preno y polímeros de halógenoestireno forman la fase rígida de la polimezcla.

Los hules de cloropreno contenidos en emulsión se injertan fácilmente dispersando los monómeros de reacción en la emulsión é injertando tales monómeros al hule  
10 con mucho como en el caso del sistema de polimerización en solución.

El porcentaje de injerto es una cantidad controlada y puede variarse de aproximadamente 10 a 100%, dependiendo del tamaño de partícula promedio en peso del hule y las propiedades deseadas. El porcentaje de injerto se  
15 define como el porcentaje en peso de monómeros injertados sobre la partícula de hule, con base en el peso del hule, v.gr, 100 g de hule injertados con 100 g de monómeros tiene 100% en peso de monómeros injertados.

El tamaño de partícula promedio en peso del hule se selecciona para proveer un equilibrio de buenas propiedades físicas tales como resistencia al impacto y brillo. En los sistemas de polimerización en emulsión, se prefiere un tamaño de partícula de hule de aproximadamente  
20 0,01 a 0,03 micras, prefiriéndose aún más aproximadamente de  
25

# 418248



0,05 a 0,20 micras para dar la resistencia al impacto y el brillo elevado deseables de la polimezcla. Siendo de tamaño de partícula pequeño, no abaten el brillo superficial al moldearse. Este tamaño de partícula de hule se injerta en una escala preferida de 10 a 100% en peso, prefiriéndose se 45 a 65% para asegurar compatibilidad y asegurar buen brillo. Una partícula de hule mayor en promedio en peso, prefiriéndose un tamaño de aproximadamente 0,4 a 1,5 micras y prefiriéndose aún más 0,5 a 1,5 micras, se polimezcla con las partículas de hule pequeñas para incrementar ulteriormente la resistencia al impacto. La partícula mayor de hule se injerta en la escala preferida de aproximadamente 5% a 40% en peso, prefiriéndose 10% a 30% para asegurar compatibilidad y mantener la integridad y particularidad de la partícula de hule.

Preferiblemente, la polimezcla tiene de aproximadamente 50% a 97% en peso, prefiriéndose después de 70% a 90% en peso, del peso total del hule injertado, en la polimezcla, en la forma de partículas de hule injertadas menores, y correspondiente y preferiblemente alrededor de 3% a 50% en peso, prefiriéndose de 10% a 30%, de las partículas de hule injertadas, mayores, asegurando un balance de buen brillo y resistencia al impacto.

Preferiblemente, la polimezcla requiere de aproximadamente 15 a 40% en peso, de hule de cloropreno con

418248



base en la polimezcla total para asegurar propiedades de autoextinción para la combinación. El hule injertado debe estar presente en la polimezcla, en una cantidad de aproximadamente 15,6% a 80% en peso, preferiblemente al  
5      rededor de 16,5% a 60% de la polimezcla, considerando que el nivel de injerto puede ser de aproximadamente 10% a 100% en peso del hule de cbropreno.

Pueden prepararse también utilizando cloropreno injertado, polimezclas que tenga buen brillo y resistencia al impacto seleccionando un hule de partículas de hu  
10      le injertado del tamaño óptimo en lugar de una partícula de hule pequeña y una partícula de hule grande. Esto puede lograrse seleccionando una partícula de hule que tenga un tamaño de partícula preferido de aproximadamente  
15      0,4 a 1 micras, muy preferiblemente de alrededor de 0,5 a 0,8 micras, e injertando a un nivel superior, preferiblemente de alrededor de 10 a 100%, y muy preferiblemente de alrededor de 15% a 65% en peso con base en el hule.

Se utiliza una refinación adicional del sistema  
20      de polimezcla para asegurar buenas propiedades físicas tales como brillo y resistencia al impacto. El grado de injerto estabiliza la partícula de hule asegurando su carácter de partícula, de manera que permanece dispersada en la polimezcla y no se aglomera bajo el calor y el esfuer  
25      zo cortante de la coloidificación y tratamiento del baño

418248



fundido. El hule de cloropreno está preferiblemente entre  
lazado químicamente para mantener ulteriormente esta pro-  
piedad de la partícula. Los hules de cloropreno preferidos  
utilizados en los sistemas de injerto por emulsión están  
5 entrelazados y contienen un contenido de gel de medio a  
elevado siendo extremadamente viscosos, y teniendo una  
viscosidad Mooney mayor que por lo menos aproximadamente  
200 (MS-2-1/2 min. 100°C). Estos látex de hule son vendi-  
dos por la duPont Company como Látex de Neopreno, v.gr,  
10 Neopreno 842A.

Se ha descubierto además que las polimezclas au-  
toextinguibles, de alto impacto, que utilizan hule de clo-  
ropreno injertado pueden mejorar ulteriormente sus propie  
dades físicas por mezclado en pequeñas cantidades de hules  
de polibutadieno injertados para incrementar las propieda  
15 des de impacto a baja temperatura. Los hules de cloropre-  
no tienen una temperatura de transición de segundo orden  
(Tg mediante la prueba D-746-52T de la ASTM) de aproxima-  
damente -40°C y se hacen frágiles a medida que esta tempe  
20 ratura es alcanzada durante su empleo. Las polimezclas tie  
nen resistencia al impacto a medida que la polimezcla al-  
canza esta escala de temperatura debido a que las partícu  
las de hule injertado de la polimezcla se hacen quebradi-  
zas o frágiles y no pueden ya absorber esfuerzos. Los hu-  
25 les de polibutadieno tienen una Tg inferior, en particu-



lar, los hules de polibutadieno de tipo de alto contenido de cis tienen una variación de Tg de aproximadamente -50 a -105°C, con una escala preferida de aproximadamente -75° a -95°C. Tales hules son injertados con monómeros aromáticos de monovinilideno (v.gr, estireno) y/o monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados, v.gr, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, y son funcionales y compatibles con las polimezclas de esta invención.

Se ha descubierto que cuando se mezcla una pequeña cantidad de hule de polibutadieno entrelazable, injertado, en donde el hule se injerta con 50 a 150% en peso de dichos monómeros y provee de 0,5% a 5%, preferiblemente de 1 a 3% en peso de hule a la polimezcla total, dando una resistencia al impacto (1200) de 8,18 a 33,15 kg/cm/cm de ranura, con la polimezcla de policloropreno injertado que tiene un hule de cloropreno altamente injertado con un tamaño de partícula pequeño. La partícula de hule de polibutadieno injertado tiene un tamaño promedio en peso preferido de aproximadamente 0,07 a 1,5 micras y muy preferiblemente de 0,8 a 1,2 micras, en donde la partícula de hule de policloropreno tiene un tamaño promedio en peso preferido de aproximadamente 0,05 a 0,20 micras. Dichas mezclas tienen un alto brillo, en la escala de 50 a 70 mediante el medidor de brillo de Hunter.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilus-

418248



tración de la presente invención y no se pretende de ninguna manera que limiten el alcance o espíritu de la misma.

5

PROCEDIMIENTOS DE PRUEBA

Caso No. 94 de prueba de Underwriter's Laboratory

Se midieron las propiedades de autoextinción (AE) utilizando la prueba anterior que se realiza sobre una muestra de prueba de 15,24 x 1,27 x 0,32 cm como sigue:

La muestra de prueba es soportada del extremo superior, con su dimensión mayor colocada en forma vertical, mediante una grapa o abrazadera sobre un poste anular, de manera que el extremo inferior de la muestra esté a 0,95 cm por arriba de la parte superior del tubo de un quemador. El quemador se coloca entonces remoto de la muestra, se enciende, y se ajusta para producir una flama azul de una altura de 1,91 cm.

La llama de prueba se coloca centralmente debajo del extremo inferior de la muestra de prueba y se deja permanecer ahí durante 10 segundos. La llama de prueba es entonces eliminada, y se anota la duración de la combustión llameante o incandescente de la muestra. Si la combustión llameante o incandescente de la muestra ce-

418248



sa dentro de los 30 segundos después de la eliminación de la llama de prueba, la llama de prueba es de nuevo colocada por debajo de la muestra durante 10 segundos inmediatamente después de que se detiene la combustión llameante o incandescente de la muestra. La llama de prueba se elimina de nuevo, y se anota la duración de la combustión llameante o incandescente de la muestra.

Si la muestra desprende partículas o gotas llameantes mientras se quema en esta prueba, estos desprendimientos se dejarán caer sobre una capa horizontal de fibras de algodón (algodón quirúrgico no tratado) colocadas a 30,48 cm por debajo de la muestra de prueba. Las partículas significativamente llameantes se considerarán aquellas capaces de encender las fibras de algodón.

La duración de la combustión llameante o incandescente de muestra verticales después de la aplicación de la llama de prueba con promedio de tres muestras (6 aplicaciones de la llama) no excederá de 25 segundos (el máximo será no mayor que 30 segundos) y la porción de la muestra externamente a la grapa o abrazadera no se quemará completamente en la prueba.

Los materiales que satisfacen los requerimientos anteriores y no desprenden ninguna partícula o gota llameante durante la prueba de combustión se clasificarán como "autoextinguibles, Clase I".

418248



Los materiales que satisfacen los requerimientos anteriores, pero que desprenden partículas o gotas llamenates que arden sólo brevemente durante la prueba, se clasificarán como "autoextinguibles, Clase II".

5 Clase AE-O se da a materiales en los cuales la duración de la combustión llameante o incandescente promedio menos de 5 segundos bajo las condiciones anteriores.

10 Inflamabilidad de Plásticos Utilizando el Método  
de Índice de Oxígeno

Se utiliza la prueba D2863 de la ASTM con el probador de Índice de Inflamabilidad General Electric Modelo A-4990-A. Se moldea una barra de muestra de 0,32 x 1,27 x 12,7 cm y se coloca en el probador anterior. El probador se conecta a un tanque de oxígeno y a un tanque de nitrógeno. Por medio de válvulas de control, puede crearse una atmósfera dentro del probador, que contenga cualquier relación deseada de nitrógeno a oxígeno. Mientras menor sea la concentración de oxígeno que soportará la combustión, mayor será el grado de inflamabilidad de la muestra de prueba. Se considera generalmente que el contenido de oxígeno debe ser por lo menos de 20% para soportar la combustión con el fin de que un material se considere suficientemente resistente a las llamas. Por supuesto

15  
20  
25

418248



to, mientras mayor sea el valor, será mejor. Se aplica una llama de soplete de propano a un extremo de la muestra de prueba en el probador. Si la muestra arde durante por lo menos 3 minutos, la concentración de oxígeno se reduce. Mediante un sistema de tanteos con varias muestras, se determina la concentración límite de oxígeno en la cual la combustión será soportada justamente por lo menos durante 3 minutos, pero no será soportada a una concentración de oxígeno de 1% menor. Esta concentración de límite se reporta entonces como el Índice Límite de Oxígeno (ILO).

Prueba de Tamaño de Partícula Promedio en Pesc

El tamaño de partícula promedio en peso se determina dispersando la polimezcla en dimetilformamida utilizando 2 g de polimezcla en 98 g de solvente. La dispersión se diluye después 3 a 1 con metiletilcetona y se analiza de conformidad con el procedimiento publicado de Groves, M. J., Kaye, B. H., Scarlett, B., "Size Analysis of Subsieve Powders Using A Centrifugal Photosedimentometer", (Análisis de Tamaño de Polvos de Tamaño de Subtamiz utilizando un Fotosedimentador Centrífugo), British Chemical Engineering, Vol. 9:742-744 (1964). Se utilizó un analizador de tamaño de partícula Modelo 3000 disponible

418248



de la Martin Sweets Company, 3131 West Market Street,  
Louisville, Kentucky.

Prueba de Resistencia al Impacto

5 Prueba D-256 de la ASTM, Método A, comúnmente conocido como la prueba Izod. Los valores de impacto son una medida de la firmeza y los valores elevados son necesarios para aplicaciones de ingeniería, preferiblemente de más de 8,18 kg/cm/cm de ranura.

10

Temperatura de Deformación Térmica Bajo Carga

Se utilizó la prueba D-648 de la ASTM con una carga de 18,56 kg/cm<sup>2</sup>. Los valores de la prueba deben permanecer aquí elevados, de manera que la polimezcla sea funcional a temperaturas elevadas en aplicaciones de ingeniería, v.gr, automotrices y de utensilios.

15

Prueba del Nivel de Injerto

Se pesa 1 g de resina injertada y se dispersa en 20 ml de un solvente de 50/50 de dimetilformamida/metiletiletetona. El polímero de matriz se disolverá. Se centrifuga y se decanta el solvente. Se repite el procedimiento tres veces y se seca el hule injertado bajo vacío, y se pesa.

25

418248



$$\% \text{ de in-} \\ \text{jerto} = \frac{\text{peso de hule injertado} - \text{peso de hule}}{\text{peso de hule}} \times 100$$

#### Preparación de la Muestra

5

El plástico que se va a probar está usualmente en forma triturada. Una porción de las partículas de plástico se moldean por compresión a 166-182°C a 506,21 kg/cm<sup>2</sup> para formar una lámina de aproximadamente 0,32 cm de espesor. Después se cortan barras de muestra de la lámina moldeada, que tienen dimensiones de 0,32 x 1,27 x 15,24 cm.

10

Sin descripción adicional, se cree que todo experto en la tecnología, utilizando la descripción precedente de las modalidades preferidas, puede utilizar la presente invención completamente. Los siguientes ejemplos, por lo tanto, se dan para ilustrar esta invención pero de ninguna manera para limitar su alcance.

15

20

Las muestras de polímeros autoextinguibles se preparan mediante la presente invención mezclando dichos polímeros con un hule de policloropreno injertado, novedoso, formando polimezclas. Los monómeros aromáticos de monovinilo que contienen halógeno químicamente combinado se utilizan en las fases de hule rígido e injertado para mejorar ulteriormente las propiedades de autoextinción de los polímeros. Todas las proporciones en los ejemplos, expresados como porcentajes o partes, están en peso.

25

418248



EJEMPLO 1

CONTROL

5           Se utiliza una polimezcla típica de copolíme-  
ro de estireno-acrilonitrilo (EAN) conteniendo aproxima-  
damente 25% de AN y un hule de polibutadieno injertado  
con una relación de E/AN 75/25 de monómero. La polimez-  
cla que contiene aproximadamente 23% de hule y aproxima-  
damente 77% de EAN en peso, se encuentra disponible de  
10       Monsanto Company de St. Louis, Missouri bajo la marca  
Lustran<sup>(R)</sup> ABS 740. La resistencia al impacto (1200) es  
de 16,35 kg cm/cm de ranura a 23°C; el porcentaje de oxí-  
geno que soporta justamente la combustión es de 18%  
(ILO) y no pasará la prueba UL 94. Aquellos expertos en  
15       la tecnología reconocerán que esta polimezcla tiene una  
resistencia al impacto deseablemente elevada pero que es  
también de bajo retardo de las llamas para ser autoextin-  
guible.

20

EJEMPLO 2

Látex de Monómero Aromático de Monovinilideno-Acrilonitrilo

          Se prepara un copolímero en emulsión de EAN  
utilizando la siguiente formulación con base en partes  
25       por 100 partes de los monómeros totales:

418248



	Estireno	84
	Acrilonitrilo	16
	Agua	116
	Persulfato de potasio	0,005
5	Terpinolina	0,003
	Jabón de reserva de hule	0,018
	(Emery Industries de Cincinnati, Ohio. Sal de sodio de ácidos oléico, esteárico y palmítico)	
10	Darvan #1 (Sal de sodio de un naftalensulfonato de formaldehído vendido por Dewey and Amy de Cambridge, Mass.)	0,005

Los monómeros se dispersan en agua conteniendo el jabón y Darvan y se polimerizan a 95°C bajo reflujo durante 3 horas y 45 minutos en presencia de persulfato de potasio y catalizador y el modificador de terpinolina bajo agitación. La emulsión contiene 46,3% de polímero de EAN en la emulsión.

Se prepara un copolímero de emulsión de orto-monocloroestireno y acrilonitrilo eliminando el monómero de estireno en el procedimiento mostrado anteriormente y agregando 84 partes de monocloroestireno. Los copolímeros de para-monocloroestireno o copolímeros de los isómeros mixtos de orto y para-monocloroestireno pueden prepararse mediante el procedimiento anterior substituyendo el estireno por dichos monómeros.

418248



EJEMPLO 3

Látex de Monómero Aromático de Monovinilideno

Utilizando los procedimientos del ejemplo 2, se preparan polímeros y copolímeros aromáticos de monovinilideno substituyendo el monómero de acrilonitrilo por monómeros de estireno. Los monómeros de estireno halogenados pueden substituir al estireno o a los monómeros de acrilonitrilo en cualesquiera proporciones deseadas para proveer un contenido de halógeno dado en la fase rígida de la polimezcla. Los homopolímeros de los monómeros de estireno halogenados se preparan mediante el procedimiento del ejemplo 2 substituyendo los monómeros de estireno y acrilonitrilo por dichos monómeros.

15

EJEMPLO 4

Látex de Cloropreno Injertado

Se prepara hule de cloropreno de injerto mediante el siguiente procedimiento:

20

Una mezcla de reacción de, en partes:

Hule de cloropreno (DuPont Látex 842A, 50% de sólidos)	100
Monómero de estireno	28
Monómero de acrilonitrilo	12
Agente emulsificante (Dowfax 2A1)	

25

# 418248



	(Dowfax 2A1, una sal de sodio de un sulfonato de óxido alquildifénico vendido por Dow Chemical de Midland, Michigan)	1
	Iniciador de persulfato de potasio	1
	Modificador de terpinolina	0,5
5	Agua	260

El látex de cloropreno, el Dowfax en agua y terpinolina se agregan a un reactor agitado y se llevan a 85°C. El monómero y el iniciador se agregan a la reacción durante un período de 2 horas con un período de acabado final de 1-1/2 horas para dar un látex que tiene un nivel de sólidos de 35%. El tamaño de partícula promedio de las partículas de hule en el látex se observa que es de aproximadamente 0,12 micras (promedio en peso con base en el método de fotosedimentación centrífuga). Los números de estireno halogenados pueden substituir al estireno y/o acrilonitrilo en este procedimiento.

## EJEMPLO 5

### Partículas de Cloropreno Grandes

El látex de cloropreno comercialmente disponible del ejemplo 4 tiene un tamaño de partícula promedio en peso de 0,12 micras. Se preparan partículas de hule mayores para injerto por aglomeración. La aglomeración se realiza de conformidad con los siguientes procedimientos

# 418248



tos utilizando:

	Hule de cloropreno (Látex DuPont 842A, 25% de sólidos)	100 partes
	Agente emulsificante (Dowfax 241)	,045 partes
5	Anhidrido acético	6 partes
	Agua	300 partes

Se disuelven 6 partes del anhidrido acético en 60 ml de agua y se agregan al látex de hule conteniendo el Dowfax. Se agita durante 30 segundos después de la adición y se deja reposar durante 30 minutos. Se agregan 2 partes de Dowfax a la emulsión para estabilizar la misma. El tamaño promedio de la partícula de hule se observa que es de aproximadamente 0,50 micras (promedio en peso).

La emulsión anterior se injerta después de conformidad con el procedimiento del ejemplo 4 utilizando cantidades variables de terpinolina y catalizador para variar la conversión y el porcentaje de injerto.

## EJEMPLO 6

20

## POLIMEZCLAS

Los látex de hule de cloropreno de injerto de los ejemplos 4 y 5 se mezclan con los látex de polímero de poliestireno de los ejemplos 2 y 3 para formar mezclas uniformes mezclando los látex. Se utilizan varias

25

418248



proporciones de los diferentes látex para proveer el porcentaje en peso de hule de cloropreno y polímeros que contienen halógeno, deseado en la mezcla final. Después de mezclas los látex se coagulan utilizando suficiente sulfato de aluminio para precipitar los polímeros sólidos que se recuperan por filtración. Los polímeros sólidos se secan a una mezcla de flujo libre de partículas sólidas que se mezclan ulteriormente por fusión a 218°C sobre un molino para formar una polimezcla y se trituran para propósitos de prueba.

Se utiliza un método alternativo para formar polimezclas en las cuales los látex individuales se coagulan con suficiente sulfato de aluminio para precipitar los polímeros sólidos que se recuperan por filtración y se secan a polímeros de flujo libre. Los polímeros aromáticos de monovinilideno y los polímeros de cloropreno injertados se mezclan después en seco en las proporciones necesarias para proveer el porcentaje en peso de hule de cloropreno y polímeros de fase rígida en la polimezcla. El porcentaje de halógeno suministrado por el hule y la fase rígida es equilibrado para producir una polimezcla autoextinguible. Las mezclas secas se mezclan bajo fusión sobre un molino a 218°C para formar una polimezcla y se trituran para propósitos de prueba.

25

21.9.73.

418248



POLIMEZCLAS (3)

	Monómeros poliméricos de polimezcla* (% en peso)	A	B	C	D	E	F	G
5	Estireno	67,5					46	45
	Monocloroestireno		90	85	45	60		
	Monobromoestireno						14	35
10	Acrilonitrilo	22,5			15			
	Cloropreno	10	10	15	40	40	40	20
	Injerto de cloropreno <sup>(1)</sup>	5	5	8	20	20	20	10
	Cloro de cloropreno <sup>(2)</sup>	4	4	6	16	16	16	8
15	Monómero aromático de monovinilideno cloro <sup>(2)</sup> bromo <sup>(2)</sup>	0	23	21	11	15	6	15
	Resistencia al impacto, kg cm/cm de ranura	3,82	3,82	5,45	27,25	21,8	25,62	9,27
	Prueba UL 94	falla	falla	AE-1	AE-0	AE-0	AE-0	AE-0

20 (1) El hule de cloropreno es un hule monodispersado que tiene un tamaño de partícula promedio en peso de aproximadamente 0,5 micras, teniendo aproximadamente 50% de monómeros injertados, dichos monómeros estando en el mismo porcentaje en peso que la fase rígida.

25 (2) Los monómeros halogenados proveen el siguiente porcen

418248



taje en peso aproximado de halógeno respecto al peso del monómero utilizado en las polimezclas:

- 1) cloropreno -40% de cloro
- 2) monocloroestireno -25% de cloro
- 3) monobromoestireno -43% de bromo

5

La polimezcla es de 100% en peso de todos los polímeros incluyendo los polímeros de fase rígida, fase de hule y polímeros de injerto de hule.

10

- (3) Polimezcla A.- comprende una polimezcla en la cual el 10% en peso de hule de cloropreno injertado con 5% de polímero de EAN se mezcla por fusión con 85% en peso de copolímero de EAN a 218°C, proveyendo la polimezcla con un total de 90% de EAN, que tiene 67,5% en peso de estireno y 22,5% en peso de acrilonitrilo. Los monómeros de estireno y acrilonitrilo se polimerizan respectivamente en una relación de 3:1 mediante los procedimientos de los ejemplos 4 y 5. La polimezcla no es autoextinguible al nivel de 10% de hule de cloropreno que provee 4% de cloro combinado.

15

20

Polimezcla B.- 10% de policloropreno injertado con 5% de cloroestireno se mezcla con 85% de polimonocloroestireno (PCE) proveyendo la polimezcla con un total de 90% de PCE. La polimezcla retarda las llamas

25

418248



pero no es autoextinguible, según es definido por la prueba, a 4% de cloro de cloropreno y 23% de cloro de PCE.

5 Polimezcla C.- 15% de policloropreno injertado con 8% de cloroestireno se mezcla con 77% de PCE proveyendo la polimezcla con un total de 85% de PCE. La polimezcla es autoextinguible a 6% de cloro de cloropreno y 21% de cloro de PCE, teniendo un valor de prueba de AE-1.

10 Polimezcla D.- 40% de policloropreno injertado con 20% de CEAN se mezcla con 40% de CEAN proveyendo una polimezcla con un total de 60% de EAN. La polimezcla es autoextinguible a 16% de cloro de cloropreno y 11% de cloro de cloroestireno y tiene un valor de prueba de AE-0.

15 Polimezcla E.- 40% de policloropreno injertado con 20% de PCE se mezcla con 40% de PCE proveyendo un total de 60% de PCE. La polimezcla es autoextinguible a 16% de cloro de cloropreno y 15% de cloro de PCE.

20 Polimezcla F.- 40% de policloropreno injertado con 20% de comonómeros y estireno-monobromoestireno (BE) se mezcla con 60% de un copolímero de estireno-bromoestireno (EBE) en donde el polímero de E/BE, está en una relación de 46/14 tanto en el copolímero de EBE como en el polímero injertado, proveyendo 14% de

25

418248



BE con 6% de bromo. La polimezcla es autoextinguible a 16% de cloro de cloropreno y 6% de bromo de BE, mostrando que el bromo de monómero aromático de monovinilideno es aproximadamente doblemente efectivo que el cloro en el retardo del fuego.

5

Polimezcla G.- 20% de policloropreno injertado con 10% de copolímero de EBE se mezcla con 70% de copolímero de EBE en donde la relación de monómero de E/BE es de 56/44 para el copolímero y el polímero de injerto. La polimezcla es autoextinguible a un contenido de cloro de cloropreno de 8% en peso y un contenido de bromo de EBE de 15% en peso.

10

La resistencia al impacto de polimezclas C, D, E, F y G que contienen 15% a 40% de hule de cloropreno injertado varía de 5,45 a 27,25 kg/cm/cm de ranura que aquellos expertos en la tecnología reconocerán como siendo polimezclas firmes que tienen alta utilidad para usos comerciales que requieren buenas propiedades de ingeniería, en las cuales se requieren generalmente una resistencia al impacto mayor que 1.

15

201

#### EJEMPLO 7

#### Polibutadieno injertado

25

Se disolvieron 14 partes de un hule de butadie-

21.9.73.

418248



no soluble en 26 partes de acrilonitrilo y 60 partes de estireno. Se agregaron a lo anterior, 0,07 partes de una mezcla de peracetato de ter-butilo, 0,05 partes de peróxido de di-ter-butilo y estabilizadores. La mezcla se calentó a 100°C con agitación. Se agregó terpinoleno como agente de transferencia de cadena durante un período de aproximadamente 5 horas en una cantidad de aproximadamente 0,1 partes por hora durante aproximadamente 5 horas, al final de cuyo tiempo se agregaron 10,4 partes adicionales.

A una conversión de 30% de los monómeros, el jarabe parcialmente polimerizado se dispersó en 120 partes de agua a las cuales se les añadieron 2 partes de estireno, y, como un agente de suspensión, 0,3 partes de un interpolímero de 95,5% molar de ácido acrílico y 4,5% molar de hexilacrilato de 2-etilo que tiene una viscosidad relativa de aproximadamente 4 según se determina en una solución al 1% en agua, a 25°C. La suspensión resultante se agitó y se calentó para polimerizar el monómero restante, se enfrió, se centrifugó, se lavó y se secó para recuperar el copolímero de injerto en la forma de perlas esféricas pequeñas. La relación de superestrato a substrato fue de aproximadamente 0,9 a 1:1, y el tamaño de partícula fue de aproximadamente 0,9 micras.

Se muelen 70 g de perlas y se coloidifican ba-

418248



jo fusión como en el ejemplo 3 con los 930 g de la polimezcla final del ejemplo 3. La polimezcla final contiene ahora aproximadamente 1% de hule de polibutadieno.

5

EJEMPLO 8

Polimezcla de Polibutadieno Injertado

Se prepara una polimezcla mezclando bajo fusión 95% en peso de una polimezcla del ejemplo 6-G con 5% en peso de un polibutadieno de injerto del ejemplo 7 a 218°C. La resistencia al impacto se mide en 19,08 kg cm/cm de ranura y la polimezcla es autoextinguible a AE-0. El ejemplo 8 demuestra el procedimiento de mejorar la resistencia al impacto de polimezclas autoextinguibles mediante la incorporación de un polímero de polibutadieno injertado que tiene un tamaño de partícula mayor. Aquí la resistencia al impacto se incrementa grandemente con sólo una reducción menor del contenido de halógeno de la polimezcla, manteniendo sus propiedades de autoextinción.

15  
20

Los monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados preferidos en la presente invención han sido descritos. El porcentaje en peso de monómeros aromáticos de monovinilideno y monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados que van a utilizarse, puede variarse consistentemente con la manutención del contenido de halógeno ne-

25

418248



cesario, ya descrito, en la polimezcla según es suministrado por los monómeros aromáticos de monovinilideno y el cloropreno.

5 El monómero de acrilonitrilo provee resistencia química, rigidez y mayor resistencia al calor a la fase rígida de la polimezcla. Los monómeros de estireno halogenados tienen la misma capacidad y pueden substituir al acrilonitrilo en la fase rígida y de injerto de la polimezcla. Sin embargo, el acrilonitrilo provee mayor estabilidad a la luz a la polimezcla que los monómeros aromáticos de monovinilideno y las composiciones de polimezcla preferidas contienen la cantidad máxima permisible  
10 consistente con el contenido de halógeno necesario.

Considerando la cantidad máxima preferida de policloropreno en aproximadamente 40% en peso y el monómero aromático de monovinilideno mínimo preferido (bromoes  
15 tireno) en aproximadamente 14% en peso, el contenido máximo de monómero de acrilonitrilo en la composición de polimezcla total puede ser tan alto como 46% en peso de la polimezcla según está contenida en las fases rígida y/o  
20 de injerto. La presente invención puede tener presente una porción de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado de aproximadamente 0% a 46% en peso de la polimezcla.

Pueden interpolimerizarse otros monómeros con  
25 los monómeros aromáticos de monovinilideno y los nitrilos



418248

5 etilénicamente insaturados de la fase rígida ya descri-  
ta. Los monómeros descritos pueden también reemplazarse  
por otros monómeros consistentemente con la manutención  
del contenido de halógeno de la polimezcla según se des-  
cribió ya. Son ilustraciones de tales otros monómeros  
1,3-dienos conjugados, v.fr, butadieno, isopreno, etc.;  
ácidos monobásicos alfa- o beta-insaturados o derivados  
de los mismos, v.gr, ácido acrílico, acrilato de metilo,  
acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexi  
10 lo, ácido metacrílico y sus correspondientes ésteres; acri-  
lamida, metacrilamida; cloruro de vinilideno, bromuro de  
vinilideno, etc. ésteres vinílicos tales como acetato de  
vinilo, propionato de vinilo, etc.; maleatos o fumaratos  
de dialquilo tales como maleato de dibutilo, maleato de  
15 dietilo, maleato de dibutilo, los correspondientes fuma-  
ratos, etc.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Estados Unidos de América, el 30 de Agosto de  
1972, bajo el N° 284.953, se acoge a los beneficios del  
20 Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-  
trial.

#### REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se

21.9.73.

- 36 -

418248

11 JUN



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 5                    1ª.- Un procedimiento industrial para retardar la inflamabilidad de una composición de polimezcla de polímero aromático de monovinilideno constituida por: A.- por lo menos un monómero aromático de monovinilideno y un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado en donde dicha porción de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye de 0% a 45% en peso de dicho polímero, y B.- un caucho de cloropreno injertado, dicho caucho injertado con: 1.- por lo menos un monómero aromático de monovinilideno, y 2.- un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado en donde dicha porción de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye de 0% a 45% en peso de los monómeros totales injertados, el caucho de cloropreno injertado estando presente de 16,5% a 80% en peso de la polimezcla, proporcionando de 15% a 40% en peso de caucho de cloropreno en la polimezcla; procedimiento en el que por lo menos uno de dichos monómeros aromáticos de monovinilo se trata con un halógeno que se combina químicamente con dicha polimezcla, siendo dicho halógeno cloro combinado en la cantidad de por
- 10
- 15
- 20
- 25

418248

11 JUN.



lo menos 11% en peso o bromo combinado por lo menos en 6% en peso.

5 2ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho monómero aromático de monovinilideno es estireno, aralquilestirenos, alfa-alquilestirenos, alfa-halogenoestirenos, arhalogenoestirenos, o mezclas de los mismos.

10 3ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho nitrilo etilénicamente insaturado es acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de los mismos.

15 4ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho tamaño de partícula promedio en peso del caucho de cloroureño injertado es de 0,3 a 0,8 micras, el estando el caucho injertado con 10% a 100% en peso de los monómeros con base en el peso del caucho de  
20 cloropreno.

25 5ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho caucho de cloropreno injertado comprende un primer caucho de cloropreno injertado que tiene un tamaño de partícula de caucho de injerto promedio en peso

418248

11 JUN 1974



5 de 0,05 a 0,20 micras y un segundo caucho de cloropreno injertado que tiene un tamaño de partícula de caucho promedio en peso de 0,4 a 1,5 micras, dicho primer caucho injertado se injerta desde 10 a 100% con dichos monómeros, estando presente desde 50,0 a 97,7% del peso total del primero y segundo caucho injertados, y el segundo caucho injertado se injerta de 5 a 40% con dichos monómeros.

10 6ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el caucho de cloropreno injertado está reticulado, teniendo una viscosidad Mooney de por lo menos 200.

15 7ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho caucho de cloropreno injertado tiene una porción de caucho que comprende cloropreno copolimerizado con por lo menos un monómero de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno o mezclas de los mismos.

20 8ª.- Un procedimiento industrial de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado porque está presente además, en peso de la polimezcla total, de 0,5 a 5% de un caucho de polibutadieno, estando injertado dicho caucho de polibutadieno con: 1.- por  
25 lo menos un monómero aromático de monovinilideno, y

*fy*

41824811 JUN.



2.- un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado en donde dicha porción de monómero de nitrilo etilénicamente insaturado constituye de 0 a 90% en peso de los monómeros totales injertados, teniendo dicho caucho polibutadieno injertado un tamaño de partícula de caucho de injerto promedio en peso de 0,7 a 1,5 micras, estando injertado con 50% a 150% en peso de los monómeros, el caucho de cloropreno injertado teniendo un tamaño de partícula de caucho de injerto promedio en peso de 0,5 a 0,2 micras, estando presente en dicha polimezcla en 16,5% a 80% en peso de la polimezcla, y proporcionando de 15% a 40% en peso de caucho de cloropreno en la polimezcla.

9ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 8ª, caracterizado porque dicho monómero aromático de monovinilideno es estireno, dicho monómero de nitrilo etilénicamente insaturado es acrilonitrilo y dicho caucho de polibutadieno es un caucho de polibutadieno de alto contenido de cis, que tiene un contenido de isómero cis de aproximadamente 30% a 90% y un intervalo de Tg de aproximadamente -50°C a -105°C.

10ª.- Un procedimiento industrial para retardar la inflamabilidad de una composición de polimezcla de polímero aromático de monovinilideno.

*Handwritten signature or initials.*

418248 11 JUN 1974



Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

11 JUN. 1974

5

Madrid,

P.A. Alberto de Alarcón  
Por Alarcón

5-6-74