

PATENTE DE INVENCION

Ref. 2951.

22 OCT. 1951



| | |
|----------|--------|
| Cl: COXF | 419840 |
| | |
| | |

Memoria Descriptiva

sobre:

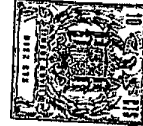
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS LINEALES
SIN RETICULAR.

Solicitante: CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en 6000 Frankfurt (Main)-Fechenheim,
República Federal Alemana.

Ya es conocido que los copolímeros que contienen tanto N-metilolacrilamida como N-metilolmetacrilamida, en medio ácido, respectivamente bajo adición de sustancias tanto de reacción ácida como disociadoras de ácido, reaccionan bajo re-
5. ticulación. Para lograr una reticulación lo más rápida y com

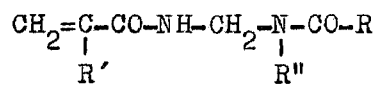
419840

- 2 -



- plena posible se efectúa el aprovechamiento industrial de esta reacción a temperaturas más elevadas entre 80 - 200°C. En forma análoga se comportan los polímeros que se han obtenido por copolimerización tanto con las bases de Mannich como con los metiloléteres de la acrilamida, respectivamente metacrilamida.

5. También es conocido que por polimerización de monómeros de fórmula



- con otros compuestos copolimerizables, olefinicamente insaturados, se pueden obtener dispersiones acuosas de copolímeros autoreticulables, donde R' se elige entre hidrógeno, un átomo de cloro y un grupo metilo y R'' y R se eligen entre un resto alquilo saturado con 1 a 8 átomos de carbono, un resto arilo, un resto cicloalquilo y un resto aralquilo, respectivamente R'' y R forman juntos una parte de un anillo heterocíclico.

10. Todos estos polímeros conocidos muestran desventajas, ya que o no son estables en la zona pH ácida, e insuficientemente estables al almacenamiento, o bien no se logra con ellos obtener copolímeros con más de un 10 % tanto de ácido acrílico como metacrílico libre, que sean solubles en agua sin que se presente una reticulación prematura.

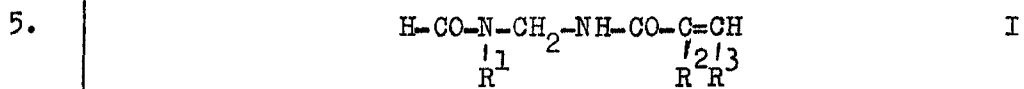
15. Se ha descubierto que se pueden obtener polímeros puramente reticulables a menos de 100°C, que son estables en la zona pH de 2,0 a 9,0 y que pueden contener incorporado hasta un 90 % tanto de ácido acrílico como metacrílico en la macromolécula.

20. La invención se refiere a un procedimiento para la

419840



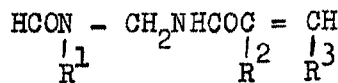
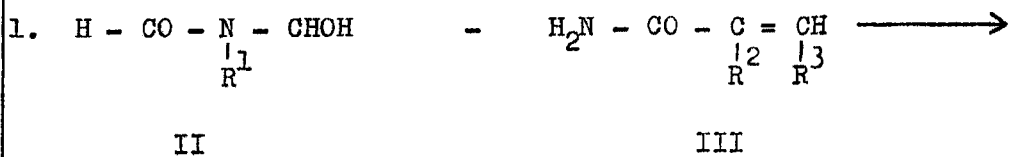
obtención de polímeros lineales, sin reticular, que por la acción de temperaturas elevadas están capacitados para reacciones de reticulación. El procedimiento según la presente invención se caracteriza porque compuestos de fórmula general I,



donde R¹, R², R³ se eligen entre hidrógeno y un resto alquilo, se pueden polimerizar por sí solos, respectivamente en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados.

10. Los restos alquilo representados por R¹, R² y R³ pueden ser tanto de cadena recta como ramificada. Los restos alquilo representados por R¹, R², R³ pueden contener, por ejemplo, en cada caso, hasta 5 átomos de carbono. R² y R³ se eligen sin embargo especialmente entre hidrógeno y metilo.

15. Los compuestos de fórmula general I se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general II con una amida de fórmula general III bajo disociación de agua:



20. I

La reacción se puede realizar, según la reactivi-



- dad de los compuestos de partida, tanto a temperatura normal (20°C) como a temperatura más elevada, siendo normalmente suficientes temperaturas de 70°C a 130°C. La reacción se puede realizar sin disolventes. Por lo general se disuelven, sin embargo, los componentes de partida en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son, por ejemplo:
5. Hidrocarburos halogenados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilénico, tricloroetileno, hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno, éteres, tales como tetrahidrofurano y dioxano, dimetilformamida, alcoholes, tales como *terc.*butanol.
10. La adición de un catalizador ácido suele favorecer normalmente la reacción. Como catalizadores ácidos entran en consideración los ácidos protónicos o ácidos de Lewis, por ejemplo, los ácidos inorgánicos, tales como, por ejemplo, ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y nítrico, los ácidos carboxílicos orgánicos tales como por ejemplo, ácido fórmico, acético, tricloroacético, los ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, ácido *p*-toluenosulfónico, además, nitrato de zinc,
15. cloruro de zinc, trifluoruro de boro, eterato de trifluoruro de boro, cloruro amónico y nitrato amónico. Referido a una reacción mono-molar, se agregan un 0,1 a 5 % de catalizador ácido. Además es conveniente agregar un inhibidor de la polimerización, por ejemplo, fenotiazina, hidroquinona, pirocatequina, resorcina, monometiléter de la hidroquinona, en cantidades de aproximadamente 0,1 a 2 g (asimismo referido a 1 mol)
20. para evitar con seguridad una reacción en el enlace doble.
25. Según la temperatura de reacción se agita el preparado de reacción durante 1 a 15 horas pudiéndose separar el agua de reacción que se forma también por destilación en vacío.
- 30.

419840

- 5 -

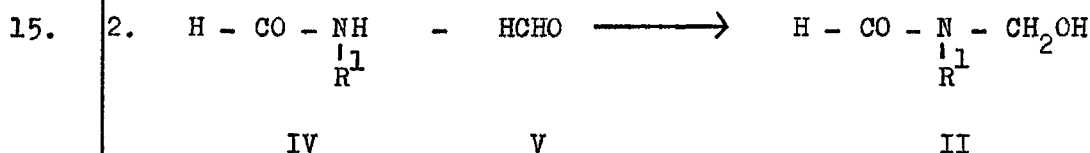


(al trabajar sin disolvente), o azeotrópicamente (al trabajar con disolventes). Una separación por destilación del agua de reacción que se forma no es sin embargo imprescindible.

5. Si la reacción se efectúa sin disolvente, es decir, en fusión, entonces el producto formado se puede, en la mayoría de los casos, seguir empleando directamente.

10. Al emplear un disolvente se obtiene el producto final frecuentemente en forma directamente cristalina. También aquí se puede seguir empleando el producto en bruto aislado frecuentemente sin ulterior recristalización.

Los compuestos de fórmula general II se pueden obtener fácilmente a partir de un compuesto de fórmula general IV y formaldehído de fórmula V según la siguiente ecuación de reacción:



20. El formaldehído se puede emplear en la reacción 2, por ejemplo, en forma de paraformaldehído, trioxano y también como formaldehído acuoso. La reacción 2 se efectúa a temperatura elevada, de 50 - 150°C, en una proporción molar de 1:1. Se agita hasta que se haya formado tanto una solución como una fusión homogénea.

25. La reacción se puede efectuar también en un disolvente entrando en consideración como disolventes los mencionados para la reacción 1. Sin embargo, también se puede emplear un exceso de amida de ácido de fórmula IV como disolvente en el caso de que, a la temperatura de reacción, esta amida de



ácido esté fundida. El pH tanto de la solución como de la fusión deberá encontrarse entre 5 y 9.

- En la reacción 2 no es necesario aislar los productos finales de fórmula general II. Estos más bien se pueden seguir reaccionando, después de la adición del compuesto de fórmula general III y eventual adición de un disolvente, catalizador e inhibidor de la polimerización, inmediatamente según la reacción 1.
- 5.

- La polimerización de los compuestos de fórmula general I se puede efectuar tanto por sí solos como en mezcla con al menos un compuesto orgánico que contenga al menos un enlace doble capaz de polimerización, en bloque, en solución y en emulsión, sin que se presente una reticulación de los polímeros que se forman.
- 10.

- Los monómeros de fórmula general I se emplean para la copolimerización en cantidades de un 0,2 a 50 % en peso, preferentemente en cantidades de un 0,5 a 30 % en peso.
- 15.

- Para la obtención de los copolímeros según el procedimiento de la presente invención son en principio adecuados todos los compuestos orgánicos que contienen como mínimo un enlace doble, olefinicamente polimerizable, en la molécula, por ejemplo:
- 20.

- compuestos vinílicos, ácidos mono- y dicarboxílicos con un doble enlace α , β y sus derivados, olefinas, diolefinas conjugadas y ésteres de alcoholes insaturados.
- 25.

Compuestos vinílicos adecuados son, por ejemplo, los vinilbencenos, tales como estireno, α -metilestireno, vinil tolueno, ácido estirenosulfónico y p-cloroestireno.

- Ácidos mono- y dicarboxílicos adecuados con un doble enlace son, por ejemplo:
- 30.

419840

- 7 -



- ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maléico, ácido fumárico, así como sus sales y derivados, tales como acril- y metacrilamida, acril- y metacrilonitrilo, los ésteres del ácido acrílico y metacrílico, especialmente
5. aquéllos con alcoholes saturados, monovalentes, alifáticos o cicloalifáticos. Estos son los ésteres de los ácidos mencionados con alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, isobutílico, hexílico, octílico, esterílico, ciclohexanol, glícidos, así como alcohol bencílico y fenol.
10. Son adecuados además, los monoésteres de los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados mencionados con alcoholes saturados bivalentes, tales como 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 4-hidroxibutil-
15. acrilato, así como los correspondientes diésteres.
- Olefinas y diolefinas conjugadas adecuadas, son por ejemplo, etileno, propileno, butadieno, isopreno y dimetilbuta
20. dieno, además son adecuados los éteres insaturados, las cetonas y los compuestos halogenados, tales como viniléter, vinil-cetonas, haluros de vinil, cloruro de vinilideno, cloropreno.
- Esteres de alcoholes insaturados son, por ejemplo: Acetato de vinilo y propionato de vinilo. Comonóme
25. ros adecuados son, además, las metilol-, acril- y metacrilamidas, así como sus bases de Mannich y metiloléter, además, los ácidos sulfónicos insaturados, tales como ácido vinil-, alil- y metalilsulfónico, los ésteres básicos del ácido acrílico y metacrílico, tales como el metacrilato de dimetilaminoetilo, así como sus productos de cuaternización; además, los compues-
30. tos dialilamónicos y vinilpiridina. Se pueden preparar tanto copolímeros de dos como también de un mayor número de diferen-

419840

- 8 -



tes monómeros.

- La polimerización se efectúa en forma en sí conocida en solución, en emulsión acuosa, en dispersión y en masa (en bloque), y se realiza a temperaturas entre 10° y 80°C, preferentemente entre 40 - 75°C. Los copolímeros térmicamente reticulables se preparan preferentemente por polimerización tanto en emulsión como en dispersión acuosa, en solución acuosa y en mezclas de agua-alcohol. Los alcoholes pueden ser tanto mono- como polivalentes. Son adecuados, por ejemplo, metanol, etanol, iso-propanol, etilenglicol. La polimerización se puede iniciar por todas las sustancias suministradoras de radicales. Como catalizadores de polimerización se emplean por lo tanto percompuestos orgánicos, tales como peróxidos acíclicos, por ejemplo, peróxido benzóilico, hidroperóxidos alquílicos, tales como hidroperóxido terc.butílico, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido p-metánico, peróxidos dialquílicos, tales como peróxido di.terc.butílico, así como los percompuestos inorgánicos, tales como por ejemplo, persulfato potásico, sódico y amónico, peróxido de hidrógeno, así como percarbonatos.
- Ventajosamente se emplean los percompuestos orgánicos e inorgánicos en forma en sí conocida en combinación con agentes de reducción. Agentes de reducción adecuados son, por ejemplo, piro-sulfito de sodio, bisulfito sódico y rongalita; resultados especialmente buenos se logran con productos de adición de Mannich de ácidos sulfínicos, aldehídos y compuestos amino.
- Durante la polimerización se pueden agregar compuestos que influyen el peso molecular, tales como, por ejemplo, alcoholes, alquilmercaptanos y algunos compuestos halogenados.

419840 - 9 -



La polimerización se puede efectuar bajo presión.

La copolimerización en emulsión acuosa se efectúa convenientemente bajo adición de emulsionantes, tales como alcoholes grasos etoxilados y fenoles, por ejemplo, octilfenol etoxilado y alcohol olefílico, así como alcoholes grasos sulfatados y sulfonados.

5.

Los polímeros obtenibles según el procedimiento de la presente invención son, a temperatura ambiente y a un pH entre 2 y 9, extraordinariamente estables al almacenamiento y reticulan entre sí al calentar a temperaturas por debajo de los 100°C. A temperaturas más altas (es decir, temperaturas superiores a unos 50°C), se puede acelerar la reticulación mediante ácidos, compuestos disociadores de ácido.

10.

Los polímeros sin reticular según la presente invención pueden dar, con un alto contenido en ácido acrílico y/o metacrílico, unas soluciones totalmente claras que se pueden seguir diluyendo arbitrariamente con agua.

15.

Los polímeros reticulados son insolubles en agua y en disolventes orgánicos.

20.

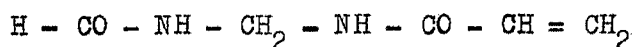
Mediante aprovechamiento de la reacción de reticulación se pueden obtener de los polímeros, por ejemplo, cuerpos conformados, lacas, revestimientos de toda clase y similares. Los polímeros se emplean además ventajosamente para el teñido y estampado de textiles con colorantes de pigmentos, empleándolos como aglutinantes que reticulan bajo los efectos de calor. Los teñidos y estampados preparados con los polímeros obtenidos según el procedimiento de la presente invención, y teñidos según los métodos de teñido con pigmentos y por estampación textil usuales, se destacan por excelente solidez a la abrasión, al lavado y a la limpieza química.

25.

30.

Ejemplo 1

5. En un matraz dotado de agitador, tubo de alimentación de gas y válvula de fondo, se introducen 400 cc de agua desionizada. Conduciendo a través una débil corriente de nitrógeno se disuelven en ella 25 g de mersolato H (sirve como emulsionante) y después se emulsionan 336 g de acrilato de butilo, 20 g de acrilonitrilo y 20 g de un compuesto de fórmula



10. durante unos 30 minutos. Después se evacuan a través del fondo unos 150 cc de la emulsión de monómeros en un matraz dotado de agitador, termómetro, 2 embudos goteadores, tubería de alimentación de gas, alimentación para la emulsión de los monómeros y baño María. La temperatura de la emulsión de los monómeros en el matraz de reacción, a través del cual se conduce
15. una débil corriente de nitrógeno, se sube a 40°C (baño María) y después, a través de embudos goteadores independientes, se comienza con la adición gota a gota de 4,0 g de disulfato de peróxido sódico, disueltos en 50 cc de agua, así como 1,0 g de piro-sulfito sódico disueltos en 50 cc de agua.
20. La polimerización se inicia después de breve tiempo subiendo la temperatura de la mezcla de reacción a 46 - 48°C. La restante mezcla de monómero y soluciones de catalizador se vierten en el transcurso de 2 horas de manera que no se sobrepase una temperatura de 48°C. Terminada la polimerización se
25. sigue agitando aún durante 1 hora a 50°C.

La dispersión, así obtenida, de polímero sin reticular tiene un contenido en materia sólida (parte en resina) de un 38,7 % en peso y un pH de 2,4. En caso deseado se puede

419840

- 11 -



seguir diluyendo.

Una película de polímero secada a 95°C se forma a partir del polímero reticulado, siendo flexible, insoluble en agua, tricloroetileno y dimetilformamida.

5. La N-acriloil-N'-formil-metilendiamina necesaria se puede obtener como sigue:

- 450 g de formamida y 300 g de paraformaldehído (en cada caso 10 moles) se agitan durante una hora a 110°C. Se forma una fusión clara de N-metilolformamida. Se enfría a 40°C y, bajo agitación, se agregan 2 litros de ciclohexano, 30 g de hidroquinonmonometiléter, 710 g de acrilamida y 75 cc de ácido clorhídrico concentrado. Después se separa el agua de reacción por destilación azeotrópica y el residuo, aún caliente, se transvasa a un embudo separador y se separa la capa inferior; ésta se compone de N-formil-N'-acriloil-metilendiamina.
- 10.
- 15.

Rendimiento: 1250 g = 97 % de la teoría, prácticamente libre de metilénbisacrilamida. Después de reposar algún tiempo cristaliza la sustancia. P.f. 128°C (descomposición).

- Sustituyendo en el ejemplo de arriba el ciclohexano por la misma cantidad de benceno y por lo demás procediendo como se ha descrito, se obtiene un resultado igual de bueno.
- 20.

- En lugar de ácido clorhídrico se puede emplear también ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, eterato de trifluoruro de boro, ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético o similares.
- 25.

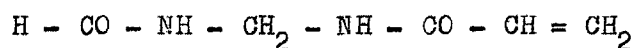
Ejemplo 2

En un sistema de aparatos de polimerización descrita en el ejemplo 1 se polimerizó a 40 - 42°C durante 4 horas una emulsión de monómeros de la siguiente composición:

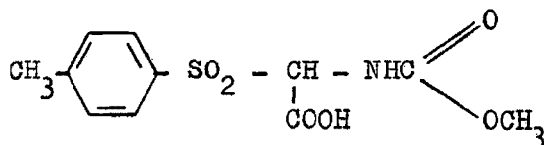
30. 160 g de acetato de vinilo



200 g de acrilato de butilo
 50 g de N-acriloil-N'-formil-metilendiamina de
 fórmula



5. 500 cc de agua desionizada
 10 g de sulfonato de olefina
 10 g de TRITON X 100 (emulsionante)
 5 g de sulfato laurílico
- Como catalizadores se emplearon 4,2 g de disulfato de peróxido sódico, disueltos en 50 cc de agua, y 2,0 g de 1-metil-hidrógeno-3-(p-tolilsulfonil)-2-aza-succinato de fórmula



- disueltos en 50 cc de solución 2 N de sosa. La dispersión homogénea obtenida del polímero sin reticular tiene un contenido de polímero de un 39,6 % en peso y un pH de 2,8.

Las películas de polímero flexibles, secadas a 110°C, formadas a partir del polímero reticulado, son insolubles en agua y en disolventes orgánicos.

20. La N-acriloil-N'-formil-metilendiamina necesaria se puede obtener como sigue: 450 g de formamida (10 moles) y 300 g de paraformaldehído se agitan durante 3 horas a 110°C. Se enfría a 60°C y se introducen 350 g (5 moles) de acrilamida. Se agregan entonces 1 g de ácido para-toluenosulfónico y se agita durante 4 horas a 60°C. Se obtiene una solución cla-

419840-13 -



ra (al 50 % en metilolformamida) de N-acriloil-N'-formilmetilendiamina.

El 1-metil-hidrógeno-3(p-tolilsulfonil)-2-aza-succinato empleando como componente catalítico reductor se obtuvo como sigue:

5.

7,5 g de metilcarbamato, 17,8 g de p-toluenosulfonato sódico, 26 g de ácido glioxílico al 40 % en agua, 100 cc de agua y 20 g de ácido fórmico al 85 %, se agitan durante 5 horas a 40°C. Después de 2 horas se enturbia la solución por comenzar la cristalización del producto de reacción. Terminada la reacción se enfría a 10°C, se separa por succión y se lava con agua de hielo. Después de secar sobre pentóxido de fósforo, se obtienen 29,5 g (= 76 % de la teoría) de 1-metil-hidrógeno-3-(p-tolilsulfonil)-2-aza-succinato de p.f. 101°C.

10.

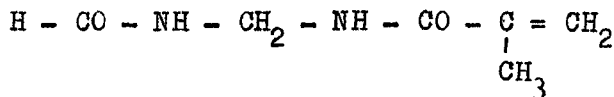
15.

Ejemplo 3

En un sistema de aparatos de polimerización análogo al descrito en el ejemplo 1, se polimeriza a 63 - 65°C durante 2 1/2 horas una emulsión de monómeros de la siguiente composición:

20.

500 g de acrilonitrilo
1550 g de acrilato de butilo
25 g de N-metilolacrilamida
75 g de un compuesto de fórmula



25.

(p.f. 108°C)
4000 cc de agua desionizada
80 g de mersolato H (emulsionante)



Como catalizadores se emplean 12 g de peroxidisulfato potásico y 24 g de piro-sulfito sódico, en cada caso disueltos en 800 cc de agua.

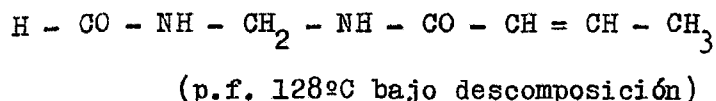
5. La dispersión homogénea obtenida del polímero sin reticular tiene un pH de 6,7 y con contenido en polímero de un 29,8 % en peso.

Las películas de polímero flexibles, tenaces, secadas a 90°C, que se componen del polímero reticulado, son insolubles en agua y en disolventes orgánicos.

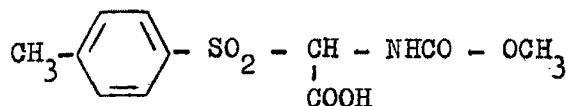
10. Ejemplo 4

En un autoclave de acero inoxidable se polimerizó durante 4 horas a 50°C, una emulsión de monómeros de la siguiente composición:

15. 150 g de acrilonitrilo
 100 g de butadieno
 15 g de ácido metacrílico
 5 g de un compuesto de fórmula



20. 700 cc de agua desionizada
 20 g de TRITON X 200 (emulsionante)
 10 g de sulfonato de olefina
 0,5 g de dodecilmercaptan
 2,0 g de peroxidisulfato sódico
 25. 1,0 g de 1-metil-hidrógeno-3-(p-tolilsulfonil)-2-azasuccinato de fórmula



419840

- 15 -



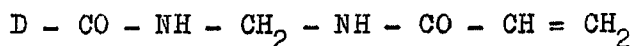
como catalizador.

- La dispersión homogénea obtenida del polímero sin reticular tiene una proporción en polímero de un 25,7 % en peso. Las películas de polímero flexibles, blandas, secadas a 95°C, del polímero son insolubles en agua y en disolventes orgánicos.
- 5.

Ejemplo 5

- En el sistema de aparatos de polimerización descrito en el ejemplo 1, se polimeriza durante 1 hora a 62°C, una solución de monómeros de la siguiente composición:
- 10.

- 200 g de acrilato de butilo
100 g de acrilonitrilo
30 g de acrilamida
60 g de ácido acrílico
5 g de un compuesto de fórmula
- 15.



- 700 cc de agua desionizada
300 cc de metanol
2 g de peroxidisulfato amónico
20. Terminada la polimerización se sigue agitando aún durante una hora a 60°C. Después de enfriar a 50°C se agregan 100 cc de una solución acuosa al 15 % de amoniac.

- La solución así obtenida, ilimitadamente hidrosoluble del polímero sin reticular tiene un contenido en polímero de un 27,3 % en peso.
- 25.

Las películas de polímero secadas a 95°C, que se componen del polímero reticulado, son insolubles en agua, álcalis diluidos y disolventes orgánicos.

419840

- 16 -

Ejemplo 6

En el sistema de aparatos de polimerización descrito en el ejemplo 1 se polimeriza, en el transcurso de 2 horas a 40°C, una emulsión de monómeros de la siguiente composición:

5. 200 g de cloruro de vinilideno
80 g de acrilato de butilo
120 g de metacrilato de metilo
560 g de agua desionizada
10 g de un compuesto de fórmula
10.
$$\text{H} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$$
- 10 g de alquilbencenosulfonato sódico
Catalizador: 1,5 g de peroxidisulfato amónico
30 g de solución al 5 % de metabisulfito sódico.
15. Se obtuvo una dispersión líquida homogénea del polímero sin reticular con un contenido en polímero de un 40,5 %.
- Las películas de polímero secadas a 80°C, formadas a partir del polímero reticulado, son duras y no se disuelven en agua ni en disolventes orgánicos.
- 20.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

419840

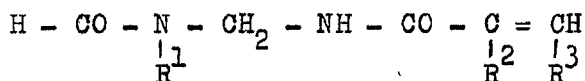
- 17 -



corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con el No. P 22 51 922.8 de fecha 23 de Octubre de 1.972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la

5. esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS LINEALES SIN RETICULAR", caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de polímeros li
10. neales sin reticular, que son capaces de una reacción de reticulación por los efectos de una temperatura elevada, caracterizado porque se polimerizan compuestos de fórmula general I



donde R¹, R² y R³ se eligen entre hidrógeno y un resto alquilo
15. tanto sólo como en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa a temperaturas de 10 a 80°C.

20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la polimerización se efectúa en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados en emulsión acuosa.

25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la polimerización se efectúa en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados en solución acuosa.

419840 18 -

22 OCT

22 OCT. 1973



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la polimerización en mezcla con otros monómeros olefinicamente insaturados se efectúa en una mezcla de agua-alcohol.

5.

6. Procedimiento para la obtención de polímeros lineales sin reticular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1973

CASELLA FARBERWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
S. de Fianza de L. Gasta Ferredero