

Int. Cl.º: C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-
vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de
la firma LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, domici-
liada en B 1040 Bruselas (Bélgica), Rue de la Loi, 33 - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACION DE ESTIRENO Y DE ACRILONITRILLO"

5 El presente invento se refiere a un procedimiento de prepara-
ción de copolímeros en base de estireno y de acrilonitrilo, desig-
nándose estos copolímeros por los términos de "resinas SAN" cuando
son preparadas a partir de estireno y de acrilonitrilo y "resinas
ABS"; cuando se trata de copolímeros de estireno y de acrilonitrilo
conteniendo un elastómero.

10 Con relación a los homopolímeros de estireno, las resinas
SAN presentan numerosas ventajas, siendo una de ellas una menor
deformación térmica, una resistencia incrementada al envejecimien-
to, mejores propiedades mecánicas y un aspecto brillante. Esta me-

jora de varias propiedades ya se manifiestan cuando el contenido de acrilonitrilo en las resinas SAN es de 5%, pero más frecuentemente se preparan resinas SAN conteniendo de 25 a 90% de acrilonitrilo.

5 Por polimerización de compuestos vinílicos, más particularmente de una mezcla de estireno y de acrilonitrilo, en presencia de un elastómero, notablemente un caucho de polibutadieno, se obtiene con posiciones constituidas de este caucho y de copolímeros de acrilonitrilo-estireno, estando injertada una parte de estos
10 copolímeros sobre las partículas de caucho. Estas resinas ABS poseen buenas propiedades mecánicas, notablemente una resistencia elevada a los choques cuando el caucho ha fijado por injerto por lo menos 5% de su propio peso de copolímeros estireno-acrilonitrilo, formando el resto de estos copolímeros una fase continua, en
15 la que están dispersas las partículas de caucho injertado.

La copolimerización del estireno y del acrilonitrilo, puede efectuarse por cualesquiera de los métodos conocidos, es decir, en suspensión, en emulsión o en masa. La copolimerización es del tipo radicalar. En lugar de estireno o en mezcla con el estireno,
20 puede utilizarse otro hidrocarburo vinyl-aromático, tal como un alfa-alquilestireno o un halógeno-estireno, por ejemplo, alfa-metil-estireno, p-cloroestireno, etc. A título de simplificación de lo expuesto, estos compuestos o sus mezclas se designan por el término de "estireno". Igualmente, el acrilonitrilo puede ser
25 reemplazado por metacrilonitrilo o ser utilizado en mezcla con este último.

Con el fin de controlar la longitud de las cadenas de los polímeros obtenidos por vía radicalar, sin influir demasiado sobre la velocidad de polimerización, se introduce en la mezcla de reacción, agentes reguladores o agentes de transferencia de cadenas.
30

La elección de este agente regulador depende del tipo de monómero puesto en práctica. En el caso de polímeros estirénicos, los agentes de transferencia de cadenas más corrientemente utilizados son los mercaptanos, de los que notablemente se conoce el dodecilmercap-
5 tano terciario. Para la polimerización del acrilonitrilo se puede utilizar la trietilamina como agente de transferencia de cadenas.

Sin embargo, en el caso de preparación de copolímeros de estireno y de acrilonitrilo, los agentes de transferencia arriba citados presentan ciertos inconvenientes. Los mercaptanos reaccionan
10 con el acrilonitrilo y dan resultados poco reproducibles. Por otra parte, la trietilamina es poco eficaz y actúa desfavorablemente sobre la tasa de polimerización.

El presente invento permite poner remedio a estos inconvenientes y tiene por objeto un procedimiento de preparación de copolíme-
15 ros de estireno y de acrilonitrilo en presencia de un agente de transferencia o agente regulador que es inerte frente a los monómeros y que permite controlar la longitud de las cadenas de los copolímeros sin influir prácticamente sobre el régimen de polimerización de los monómeros.

A este efecto, el procedimiento del presente invento para la copolimerización de estireno y de acrilonitrilo se caracteriza por-
20 que la copolimerización es efectuada en presencia de ditio-bis-(benzotiazol) en calidad de agente de transferencia de cadenas.

Se ha observado que la viscosidad del copolímero es menos ele-
25 vada cuando se utiliza ditiobis-(benzotiazol) o en abreviatura TBT, en lugar de otro agente de transferencia, lo que demuestra un mejor control de la longitud de las cadenas de copolímeros.

La cantidad de TBT que debe ponerse en práctica, puede variar en amplios límites y puede ser tan pequeña como 0,005% del peso de
30 los monómeros puestos en práctica.

Cantidades de TBT superiores a 5% del peso de los monómeros no aportan ninguna mejora de los resultados. Generalmente, la cantidad de TBT está comprendida entre alrededor de 0,1 y 1% del peso de los monómeros puestos en práctica.

5 Para demostrar la actividad particular de TBT en calidad de agente regulador, se han efectuado ensayos comparativos. Se han utilizado diferentes mezclas de estireno y de acrilonitrilo y se las ha introducido en cubos a presión. Seguidamente se han sometido estas mezclas a una polimerización térmica, bajo nitrógeno, durante una hora y con agitación.

10

1ª serie de ensayos:

- mezcla de 20% de peso de estireno y 80% de peso de acrilonitrilo.

- temperatura de polimerización: 105°C.

15

TABLA I

Agente de transferencia	Cantidad de agente de transferencia (1)	Régimen de conversión de los monómeros	Viscosidad (2)
-	-	8,4%	1,45
TBT	0,4%	8,3%	0,49
TBT	0,8%	8,2%	0,39
Trietilamina	0,05%	5,4%	1,77
iden	0,1%	4,7%	1,74

20

(1): Tanto por ciento calculado sobre el peso de los monómeros

25

(2): Viscosidad intrínseca (1 g de resina en 100 ml de metiletil cetona; 30°C)

2ª serie de ensayos:

- mezcla de 10% de peso de estireno y 90% de peso de acrilonitrilo.

30

- Temperatura de polimerización 100°C.

TABLA II

Agente de transferencia	Cantidad de agente de transferencia (1)	Régimen de conversión de los monómeros	Viscosidad (2)
TBT	0,2%	7,3%	1,25
TBT	0,5%	7,5%	0,89

5

(1): Tanto por ciento calculado sobre el peso de los monómeros

(2): Viscosidad intrínseca (1 g de resina en 100 ml de metiletil cetona; 30° C).

10

3ª serie de ensayos:

- mezcla comprendiendo 7 g de estireno, 63 g de acrilonitrilo y 30 g de etilbenceno.

- temperatura de polimerización: 105° E.

TABLA III

Agente de transferencia	Cantidad de agente de transferencia (1)	Régimen de conversión de los monómeros	Viscosidad (2)
TBT	0,3%	5,5%	0,93
TBT	0,6%	5,4%	0,71
TBT	1,0%	5,3%	0,59

15

20

(1): Tanto por ciento calculado sobre el peso de los monómeros y disolvente.

(2): Viscosidad intrínseca (1 g de resina en 100 ml de dimetilformamida; 30° C).

25

4ª serie de ensayos:

- Mezcla de 75% de peso de estireno y 25% de peso de acrilonitrilo.

- Temperatura de polimerización: 100° C

30



TABLA IV

Agente de transferencia	Cantidad de agente de transferencia (1)	Régimen de conversión de los monómeros	Viscosidad (2)
Mercaptobenzotiazol	0,082%	4,3%	1,42
Trietilamina	0,05%	1,9%	1,61
TBT	0,21%	4,8%	0,84

(1): Tanto por ciento calculado sobre el peso de los monómeros

(2): Viscosidad intrínseca.

5ª serie de ensayos:

- Mezcla de 75% de peso de estireno y 25% de peso de acrilonitrilo

- Temperatura 100º C

- Adición de cantidades equimoleculares de diversos agentes de transferencia de cadenas, a saber respectivamente:

0,100% de peso de dodecilmercaptano terciario (TDM)

0,164% de peso de TBT

0,178% de ditiobis-(metilbenzotiazol) (o MTBT).

Se efectuó la polimerización bajo nitrógeno durante una hora a 100º C y con agitación.

Conociendo las reactividades del estireno y del acrilonitrilo se calculó que el peso molecular teórico del copolímero debía ser de 200.000. Los resultados (promedios de varios ensayos) han sido:

Agente de transferencia	Conversión (%)	Peso molecular
TDM	6,824	315.000
TBT	7,609	195.000
MTBT	6,629	550.000

Los pesos moleculares obtenidos en los ensayos con el TDM y el MTBT significan que el TDM y el MTBT son netamente menos acti-

vos que el TBT como agente de transferencia de cadena.

Ensayos similares de polimerización térmica de las mezclas siguientes,

- 5 - 60% (de peso) de estireno, 15% de metilestireno y 25% de acrilonitrilo,
- 75% de estireno, 20% de acrilonitrilo, 5% de metacrilonitrilo,
- 70% de estireno, 5% de p-cloroestireno y 25% de acrilonitrilo,

10 en presencia de TBT y en las condiciones arriba descritas, han dado pesos moleculares del orden de 95% del peso molecular teórico.

 Se ha señalado más arriba que la preparación de copolímeros de estireno y de acrilonitrilo puede efectuarse aplicando los procedimientos usuales de polimerización: en masa, en solución o en
15 suspensión. La realización de estas técnicas presenta, sin embargo, ciertos inconvenientes y por esta razón se utiliza frecuentemente una copolimerización en dos etapas, a saber, una copolimerización en masa seguida de una copolimerización en suspensión. Utilizando esta técnica, se obtiene una resina, que se presenta en forma de perlas que son fáciles de separar del medio reaccional al lavar y al secar.
20

 Sin embargo, en la práctica, se ha encontrado que la puesta en suspensión es una operación delicada por el hecho de que el copolímero en masa presenta una viscosidad muy elevada.

25 Por otra parte, ciertos reactivos utilizados en el curso de la polimerización tienen tendencia a reaccionar entre ellos, lo que perjudica las propiedades de la resina final.

 El procedimiento del presente invento permite poner remedio a estos inconvenientes porque el copolímero, obtenido después de la
30 primera etapa de polimerización en masa, posee una viscosidad me-

nos elevada, lo que facilita grandemente la puesta en suspensión.

A este efecto, el procedimiento del presente invento para la copolimerización de compuesto estirénico y de nitrilo insaturado, elegido en el grupo, que comprende el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, consiste en:

5 - efectuar, en ausencia de aire o de oxígeno, la copolimerización en masa de un compuesto estirénico y de un nitrilo insaturado, elegido en el grupo, que comprende el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo y en presencia de ditiobis (benzotiazol) como agente de transferencia de cadenas, a una temperatura de 75 a 10 125° C hasta la formación de una masa teniendo una viscosidad de alrededor de 10.000 a 100.000 centipoises medidos a 65° C,

15 - continuar la polimerización por la técnica en suspensión añadiendo al copolímero, obtenido en masa, una dispersión acuosa de agente de suspensión, después un compuesto tensio-activo y sometiendo a una temperatura de 75 a 150° C, agitando al mismo tiempo.

En el caso de fabricación de resinas ABS, la mezcla reaccional de partida está constituida con más frecuencia por una mezcla de monómeros, comprendiendo de 65 a 90% de compuesto estirénico, 20 especialmente estireno, y recíprocamente de 35 a 10% de nitrilo insaturado, notablemente acrilonitrilo y de un caucho en una cantidad correspondiente a alrededor de 7 a 15% del peso de la mezcla de los monómeros.

El caucho consiste más frecuentemente en un polímero de 25 1,4-dieno, notablemente del polibutadieno, del poliisopreno o una mezcla de estos dos elastómeros. También pueden utilizarse otras sustancias a modo de caucho o copolímeros de butadieno y compuestos vinílicos, por ejemplo, copolímeros de butadieno y de estireno, debiendo ser el caucho de partida soluble en la mezcla de los 30 monómeros estireno y acrilonitrilo.

La mezcla de monómeros y el caucho, forma una fase homogénea, que se somete a una copolimerización parcial en masa, con viva agitación. Esta copolimerización puede ser efectuada en presencia de un catalizador dando radicales libres, especialmente un catalizador del tipo peróxido o azo, por ejemplo peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo, peróxido de dicumilo, peracetato de butilo, α, α -azodiisobutironitrilo o sus mezclas. La cantidad de catalizador está generalmente comprendida entre 0,01 y 2%, con preferencia entre 0,01 y 0,2% de peso respecto al total de caucho y de monómeros. Igualmente puede efectuarse esta polimerización parcial en masa sin catalizador, siendo la polimerización puramente térmica, a una temperatura de 75 a 125° C durante 2 a 24 horas.

Se introduce en la mezcla reaccional un regulador de longitud de cadenas o agente de transferencia. En los procedimientos utilizados hasta el presente se utiliza generalmente un mercaptano, notablemente dodecilmercaptano terciario como agente de transferencia.

Según el presente invento, este agente de transferencia está constituido por el ditiobis-(benzotiazol) (o TBT) y se le utiliza en una cantidad correspondiente a alrededor de 0,001 a 1%, más particularmente de 0,05 a 0,5% del peso total de monómeros y de caucho. Se ha observado, que la viscosidad de la masa, obtenida después de la primera etapa del procedimiento, es decir, después de la etapa de polimerización en masa, es mucho menos elevado que cuando se utiliza TBT en lugar de otros agentes de transferencia conocidos, lo que facilita la puesta en suspensión. Además, los mercaptanos reaccionan con el acrilonitrilo en presencia de compuestos básicos, que están frecuentemente presentes en calidad de productos residuales, en los cauchos puestos en práctica, mientras que el TBT es inerte frente al acrilonitrilo. El TBT presenta además la ventaja de ser insensible al oxígeno y al aire.

Sin embargo, es conveniente que la copolimerización en masa se efectúe en una atmósfera exenta de aire o de oxígeno. En efecto, en presencia de aire, la reacción de copolimerización no arranca más que después de un periodo de inhibición bastante prolongado, pudiendo alcanzar de 2 a 3 horas a una temperatura del orden 100°C y después la reacción se hace muy violenta e incontrolable. Según el procedimiento del invento se efectúa la copolimerización en atmósfera inerte, con preferencia bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción arranca rápidamente y la polimerización progresa. Al comienzo, la fase continua está constituida por una solución de caucho en los monómeros. Después de una cierta conversión de los monómeros, se produce una inversión de fase, y la fase continua se convierte en copolímeros de estireno-acrilonitrilo inflados de monómeros.

Se continúa la polimerización hasta la conversión de 10 a 30% de los monómeros. En este momento la viscosidad de la mezcla reaccional está generalmente comprendida entre 10.000 y 100.000 centipoises (medidos a 65°C) variando esta viscosidad en función del contenido de caucho en la mezcla. Estas condiciones son muy favorables para la persecución de la polimerización aplicando la técnica de la polimerización en suspensión.

El producto obtenido por la polimerización parcial en masa, se mezcla con agua y con una dispersión acuosa de agente de suspensión o coloide protector. El agente de puesta en suspensión es con preferencia del tipo inorgánico, insoluble en el agua, por ejemplo, un fosfato, Al_2O_3 , ZnO , un silicato de magnesio, cuya eliminación de bolas de resina ABS es generalmente fácil y completa. Se utiliza más particularmente el fosfato tricálcico, que puede prepararse a partir de fosfato trisódico y de cloruro cálcico.

Generalmente es ventajoso efectuar la polimerización en sus-

pensión en presencia de un compuesto tensio-activo, que es generalmente del tipo no iónico o del tipo aniónico. La cantidad de compuesto tensio-activo varía en función de la naturaleza de este compuesto y de la naturaleza del agente de puesta en suspensión. A título de indicación, en el caso de fosfato tricálcico, como agente de puesta en suspensión y de dodecibencenosulfonato sódico, como compuesto tensio-activo, la concentración de este compuesto activo está comprendida entre alrededor de 0,1 a 0,4 g por litro de agua en la fase acuosa de la mezcla reaccional.

Quando la cantidad de compuesto tensio-activo es inferior o superior a los valores críticos arriba dados, la resina ABS final se presenta en forma de perlas de diámetro demasiado elevado, lo que es perjudicial para la puesta en práctica de la resina ABS y, en los casos extremos, incluso es imposible obtener la puesta en suspensión de la masa orgánica en el agua.

Para que el agente de puesta en práctica sea particularmente eficaz, se mezcla la masa reaccional, resultante de la polimerización parcial en masa con el agua, se añade la dispersión acuosa de agente de suspensión y después seguidamente el compuesto tensio-activo, por ejemplo, el dodecibencenosulfonato sódico en la cantidad arriba indicada. De esta manera, el agente de puesta en suspensión no se encontrará en presencia de una concentración elevada en compuesto tensio-activo, de modo que este agente no adsorbe demasiado compuesto tensio-activo y no se hace demasiado lipófilo, lo que evita su absorción en el seno de la masa orgánica.

Se efectuó seguidamente la polimerización en suspensión a una temperatura de 75 a 150° C en presencia de un catalizador, si la polimerización parcial en masa ha sido una polimerización

térmica. Los catalizadores para esta polimerización son del mismo tipo que aquellos mencionados más arriba para la polimerización en masa. Según un modo de ejecución ventajoso se efectúa la polimerización en suspensión a una temperatura de 75 a 125° C y después, cuando las bolas de resina ABS adquieren una densidad superior a aquella de la fase acuosa, se aumenta la temperatura aproximadamente por 15° a 25° C y se prosigue la polimerización todavía durante 2 a 4 horas aproximadamente.

El procedimiento del invento puede ser puesto en práctica en una serie de aparatos corrientes utilizados para la polimerización del estireno o para la producción de resinas ABS. Puede efectuarse sucesivamente las dos etapas del procedimiento en un mismo reactor. Una variante consiste en utilizar dos reactores, uno para la prepolimerización en masa, el otro para la polimerización en suspensión.

EJEMPLO

En un reactor, se introdujeron 22,77 kg de estireno, 9,50 kg de acrilonitrilo, 4,92 kg de caucho (STEREON 703 A de Firestone Tire and Rubber Cy), 0,0069 kg de ácido acético glacial y 0,475 kg de agua. La mezcla se sometió a atmósfera de nitrógeno y se agitó a una velocidad de 70 revoluciones por minuto a una temperatura ambiente (alrededor de 20° C) durante una noche.

Antes de comenzar la polimerización en masa se ha añadido 0,070 kg de TBT y 0,50 kg de estireno. La cantidad de TBT correspondía, por lo tanto, a alrededor de 0,19% del peso total de monómeros y de caucho, puesto en práctica. Se efectuó una polimerización térmica en masa, bajo atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 98° C y agitando a 220 vueltas/minuto.

Después de 7 horas, la masa de reacción había alcanzado una viscosidad de 8.200 centipoises (medido a 65° C) y comprendió una

fase continua formada de copolímeros de estireno-acrilonitrilo inflados por los monómeros correspondientes y en que están dispersas partículas de caucho injertado.

5 En un depósito separado, se preparó una dispersión de agente de suspensión por mezcla de 15,4 kg de agua, 0,6 kg de fosfato trisódico y 0,8 kg de cloruro cálcico a una temperatura de 65° C.

10 En la masa reaccional, obtenida por polimerización en masa, se introdujeron 30,8 kg de agua, esta dispersión de agente de suspensión, después 0,29 kg de solución a 2,5% de dodecibenceno sulfonato sódico y seguidamente 0,0324 kg de peróxido de cumeno a 40%.

Se efectuó la polimerización en suspensión a una temperatura de 116° C y después, cuando las perlas de resina ABS comenzaron a depositarse, se calentó a 135° C durante 3 horas.

15 Las perlas, así formadas, fueron separadas del medio reaccional, lavadas con agua y secadas. Su granulometría fue la siguiente:

	Rechazo al tamiz de 24 mallas	:	0,20%
	Rechazo al tamiz de 32 mallas	:	0,30%
	Rechazo al tamiz de 42 mallas	:	18,5%
20	Rechazo al tamiz de 60 mallas	:	28,5%
	Rechazo al tamiz de 80 mallas	:	39,7%
	Rechazo al tamiz de 115 mallas	:	9,7%
	Peso del tamiz de 115 mallas	:	3,1%

Esta resina ABS tuvo las propiedades siguientes:

25	Resistencia al choque Izod con probeta entallada (ASTM D 256)	:	42,34 kg c/cm de entalladura
	Temperatura de deformación VICAT (ASTM 1.525)	:	98,3° C
	Resistencia a la tracción (ASTM 638)	:	430,4 kg/cm ²

30

Resistencia a la tracción límite

(ASTM 638) : 363,8 kg/cm²

Resistencia a la flexión (ASTM

D 790) : 768,1 kg/cm²

5 Módulo de flexión (ASTM D 790) : 25.176 kg/cm²

A título de comparación, se efectuaron ensayos prácticamente idénticos, consistiendo la única diferencia en:

a) Utilización de dodecilmercaptano terciario en lugar de TBT: la viscosidad de la composición, después de la etapa de polimerización en masa, fue de 120.000 centipoises (medidos a 65°C) de modo que era prácticamente imposible poner en suspensión esta composición.

b) Utilización de TBT en una cantidad de 0,35 g: la viscosidad de la composición después de la prepolimerización en masa fue igualmente superior a 100.000 centipoises.

c) Utilización de TBT en una cantidad de 0,35 kg, o sea 0,93% del peso total de monómeros y de caucho: la viscosidad de la composición después de la prepolimerización en masa fue también del orden de 8.000 centipoises.

20 Estos ensayos comparativos demuestran que el TBT debe ser utilizado en una cantidad superior a 0,001% del peso total de monómeros y de caucho. Sin embargo, deben evitarse cantidades superiores a alrededor de 1%, porque las propiedades mecánicas de polímero son menos interesantes: La resistencia al choque no sobrepasa 14 kg

25 cm/cm de entalladura. Además, la resina ABS obtenida después de la polimerización en suspensión contiene mayores cantidades de monómeros residuales. Con preferencia el TBT es utilizado en una cantidad comprendida entre alrededor de 0,05% y 0,5% del peso total de monómeros y de caucho.

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

5 1ª.- Procedimiento de copolimerización de estireno y de acrilonitrilo, caracterizado porque se efectúa la copolimerización de los monómeros en presencia de ditiobis-(benzotiazol) en calidad de agente de transferencia de cadenas, en una cantidad comprendida entre 0,001 y 5% de peso de los monómeros.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza el ditiobis-(benzotiazol) en una cantidad comprendida entre 0,05 y 1% del peso de los monómeros.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se efectúa la copolimerización de los monómeros en presencia de un polímero a modo de caucho y en presencia de ditiobis-(benzotiazol) en calidad de agente de transferencia de cadenas.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª para la polimerización por injerto de estireno y de acrilonitrilo sobre un polímero a modo de caucho, caracterizado porque se efectúa en ausencia de aire o de oxígeno una copolimerización previa en masa de estireno y de acrilonitrilo, en presencia de polímero a modo de caucho y en presencia de ditiobis-(benzotiazol) en calidad de agente de transferencia de cadenas, a una temperatura de 75 a 125° C hasta la formación de una masa teniendo una viscosidad de alrededor de 10.000 a 100.000 centipoises medidos a 65° C y cuya fase continua consiste
25 en copolímeros de estireno-acrilonitrilo inflados de monómeros, después se termina la copolimerización en suspensión añadiendo al copolímero, obtenido en masa, una dispersión acuosa de agente de suspensión, después un compuesto tensio-activo y sometiendo a una temperatura de 75 a 150° C, agitando al mismo tiempo.

30 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª y 4ª, carac-

terizado porque se utiliza el ditiobis-(benzotiazol) en una cantidad comprendida entre 0,001 y 1% del peso total de monómeros y de polímero a modo de caucho.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se utiliza el ditiobis-(benzotiazol) en una cantidad comprendida entre 0,05 y 0,5% del peso total de monómeros y de polímero a modo de caucho.

10 7ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España - - - - -

p o r

"PROCEDIMIENTO DE COPOLIMERIZACION DE ESTIRENO Y DE ACRILONITRILO"

15 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 de Febrero de 1.975.

P.A.,

PEDRO FELIU MATA
P. P.

