



10	ES	11	NUMERO	450268	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	29 JUL 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 25 33 990.6	30.7.75		República Federal Alemana.
		P 26 16 375.7	14.4.76		

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	23	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO TERMOPLASTICAS.

71	SOLICITANTE (ES)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a composiciones de moldeo termoplásticas conteniendo principalmente cloruro de polivinilo con alta resistencia al impacto y resistencia al impacto en pieza entallada, excelentes propiedades de procesamiento y alta solidez a la luz y al envejecimiento. Las composiciones se componen de cloruro de polivinilo o copolímeros de cloruro de vinilo y polímeros de injerto de estireno o estireno y acrilonitrilo y, en caso dado, monómeros copolimerizables con ellos sobre un caucho EPDM (monómero de etileno-propileno-dieno) como base de injerto.

El cloruro de polivinilo es un material químico valioso con propiedades tecnológicas equilibradas. Desgraciadamente, se rompe muy fácilmente, especialmente a temperaturas bajas. Por lo tanto, es necesario mejorar su tenacidad, lo que, en principio, se puede lograr mediante la adición de polímeros adecuados (o por reacción del cloruro de vinilo o cloruro de polivinilo con tales polímeros). Esta "modificación resistente al impacto" del cloruro de polivinilo y los "modificadores de alta resistencia al impacto" con los cuales se obtiene han de cumplir una serie de requerimientos adicionales, es decir,

- 1) pequeñas cantidades del modificador de la resistencia al impacto han de ser suficientes para obtener la modificación deseada;
- 2) las propiedades favorables del cloruro de polivinilo no han de ser afectadas en forma adversa;
- 3) los modificadores de alta resistencia han de ser fácilmente incorporables en el cloruro de polivinilo;
- 4) también cuando el cloruro de polivinilo se use en exteriores, los modificadores han de ser estables a la luz y al envejecimiento durante períodos de tiempo prolongados;

- 5) durante el procesamiento del cloruro de polivinilo modificado para ser resistente al impacto, la tenacidad se ha de mantener constante, también en el caso de que haya fluctuaciones en las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo de procesamiento y efecto cizallador);
- 6) la permeabilidad a la luz y la transparencia no han de ser afectadas en forma adversa;
- 7) los cloruros de polivinilo modificados en su resistencia al impacto deberán poderse estabilizar con los aditivos usuales;
- 8) los modificadores de la resistencia al impacto deberán ser fisiológicamente compatibles.

Hasta ahora no se han encontrado modificadores de la resistencia al impacto que satisfagan todas estas necesidades. Solamente se conocen modificadores para aplicaciones especiales, pero también para su aplicación en particular no resultan totalmente satisfactorios.

La modificación para la resistencia al impacto del cloruro de polivinilo se basa, por lo tanto, en la adición de elastómeros, por ejemplo, cauchos, polímeros similares a caucho o termoplastos modificados con caucho, que sólo tienen una compatibilidad limitada con el cloruro de polivinilo. "La adición" en el sentido de la presente invención significa bien un mezclado mecánico o polimerización de cloruro de vinilo en presencia de los aditivos.

Los elastómeros deberán tener unas temperaturas de transición de segundo orden lo más bajas posible para garantizar alta tenacidad a temperaturas bajas. El componente elastómero ha de estar presente como fase independiente en el cloruro de polivinilo (que actúa como matriz). Si la separación entre las dos fases desaparece, por ejemplo, como resultado de temperaturas

de procesamiento excesivas o una acción de cizallamiento prolongada, se ha descubierto que las características de tenacidad del producto descienden rápidamente.

5 En la práctica, sólo pocos elastómeros han demostrado ser adecuados para la modificación para la resistencia al impacto del cloruro de polivinilo. Estos elastómeros son principalmente

10 A) Los polímeros de injerto de butadieno/estireno/acrilonitrilo (ABS) de distintas estructuras, incluyendo aquéllos que contienen metacrilato de metilo en forma copolimerizada (MBS) (para la producción de artículos de cloruro de polivinilo resistentes al impacto altamente transparentes). Los polímeros de injerto de esta clase se agregan al cloruro de polivinilo.

15 B) Polietileno clorado con un peso molecular determinado y con un contenido en cloro determinado. El polietileno clorado así mismo se agrega al cloruro de polivinilo.

20 C) Copolímeros de etileno, especialmente copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que o bien se agregan al cloruro de polivinilo o bien se hacen reaccionar con cloruro de vinilo monómero para formar polímeros de injerto de cloruro de polivinilo altamente resistentes al impacto o modificadores de la resistencia al impacto.

25 Estos tres tipos principales se diferencian entre sí como sigue con respecto a su eficacia en el cloruro de polivinilo:

	A	B	C
	muy buena	buena	buena
5 Tenacidad a temperaturas bajas	buena	limitada	limitada
Procesabilidad	insatisfactoria	pobre	buena
Margen de procesamiento	bueno	adecuado	pobre
10 Estabilidad a la luz y al envejecimiento	muy pobre	limitada	muy buena

15 Por lo tanto, los polímeros de injerto ABS/MBS (A) son excelentes modificadores de la resistencia al impacto, también para temperaturas bajas. Sin embargo, son totalmente inadecuados para el empleo en el exterior debido a sus propiedades de envejecimiento totalmente inadecuadas.

20 El polietileno clorado (B) desarrolla una tenacidad moderada que se deteriora rápidamente a temperaturas bajas. Su procesabilidad es pobre y el margen de procesabilidad inadecuado. La estabilidad a la luz y al envejecimiento resultan limitadas.

25 Por el contrario, ciertos copolímeros de etileno y acetato de vinilo (C) presentan la mayor estabilidad a la luz y al envejecimiento, pero no satisfacen todas las necesidades con respecto a tenacidad a temperaturas bajas y, en particular, con respecto a su margen de procesamiento.

30 Asimismo se han hecho ensayos para emplear cauchos EPDM como modificadores de la resistencia al impacto para el cloruro de polivinilo. Así la publicación alemana DAS 1.203.959 describe polímeros de injerto de cloruro de vinilo en EPDM que se pueden denominar cloruro de polivinilo resistente al impacto.

Desgradadamente, los productos de esta clase nunca han sido empleados con éxito en la práctica debido a que son extraordinariamente difíciles de obtener debido a la insolubilidad del EPDM en cloruro de vinilo monómero. Los productos obtenidos no tienen 5 uniformidad y son difíciles de reproducir con respecto a sus propiedades. Aparte de su pobre estabilidad térmica son difíciles de procesar y forman fácilmente unos nódulos gelatinosos ("ojos de pez") en el artículo terminado. Además, los niveles de tenacidad que se pueden obtener resultan muy limitados en comparación 10 con la cantidad de caucho empleado ($22,3 \text{ cm kp/cm}^2$) para un contenido en EPDM de un 6,5 % en peso.

Además, en la publicación alemana DOS 1 745 945 se describen composiciones de moldeo compuestas de cloruro de polivinilo y polímeros de injerto de distintos monómeros de elastómeros EPDM. Sin embargo, estas composiciones de moldeo no tienen 15 relación con la modificación de la resistencia al impacto del cloruro de polivinilo, ya que contienen aproximadamente un 50 % en peso del polímero de injerto (estireno/metacrilato de metilo en EPDM) (ejemplo IV, 4B). Por lo tanto, las composiciones de moldeo no se pueden considerar como composiciones de 20 cloruro de polivinilo. Además, la tenacidad está limitada debido a la gran cantidad de caucho (11 % en peso) y la resistencia al envejecimiento solamente se puede obtener mediante la adición de absorbentes de rayos ultravioleta. Según la publicación alemana DOS 1 745 945 los polímeros de injerto en cauchos EPDM se 25 obtienen peroxidando inicialmente la base de injerto e injertando entonces mediante adición de monómeros. Esto conduce a reacciones de degradación radical incontrolable y reacciones de "reconstrucción" y, por lo tanto, a la formación de partes de 30 baja molécula y lugares lábiles en la molécula, de manera que

los mismos polímeros de injerto presentan una pobre resistencia al envejecimiento (véase también publicación alemana DAS 1.203.959).

5 Por lo tanto, es decisivo cómo se obtienen los polí-
meros de injerto en EPDM, qué constitución tienen y qué monóme-
ros se injertan, no sólo para sus propiedades, sino también para
la eficacia como modificador de la resistencia al impacto. La
compatibilidad parcial con el cloruro de polivinilo necesaria
10 queda influenciada de esta manera. Ni la completa compatibilidad
ni la completa incompatibilidad del modificador dan las mejores
propiedades. Más bien es necesaria una compatibilidad parcial
individual con el cloruro de polivinilo para cada modificador
de la resistencia al impacto.

15 La presente invención se basa en el descubrimiento
de que ciertos polímeros de injerto de estireno, acrilonitrilo,
ésteres de ácido metacrílico y mezclas de los mismos en caucho
EPDM son excelentes modificadores de la resistencia al impacto
para el cloruro de polivinilo. Estos polímeros de injerto EPDM
20 como modificadores de la resistencia al impacto para el cloruro
de polivinilo combinan por primera vez propiedades que están
sólo individual o parcialmente presentes en los productos de
otra constitución y que no se podían obtener tampoco combinando
estos productos. Estas propiedades son un excelente incremento
de la resistencia al impacto en cloruro de polivinilo, también a
25 temperaturas bajas, alta fiabilidad en el procesamiento (margen
de procesamiento) y alta estabilidad a la luz y al envejecimiento.

Por lo tanto, la presente invención suministra prefe-
rentemente composiciones de moldeo termoplásticas conteniendo
A) 70 a 99 partes en peso de un homopolímero o copolímero de clo-
30 ruro de vinilo conteniendo como mínimo un 80 % en peso de cloru-

ro de vinilo y teniendo valores K de 50 a 80; y

B) de 30 a 1 parte en peso de un polímero de injerto obtenido por la polimerización en solución en un disolvente orgánico de

a) estireno y/o metacrilato de metilo o

5 b) estireno y acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo, en presencia de un caucho EPDM.

Composiciones de moldeo termoplásticas especialmente preferentes contienen

10 A) 75 a 96 partes en peso de cloruro de polivinilo con valores K de 50 a 80; y

B) 4 a 25 partes en peso de un polímero de injerto obtenido por polimerización en solución en benceno y/o tolueno a 100-140°C de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho EPDM con etiliden-2-norborneno, dicitlopentadieno ó 1,4-hexadieno como
15 componente dieno.

Naturalmente, también es posible preparar mezclas con menos de un 70 % en peso de polímero de cloruro de vinilo hasta aproximadamente un 20 % en peso y con más de un 30 % en peso del copolímero de injerto hasta aproximadamente un 80 % en peso.

20 Polímeros de injerto EPDM

Los polímeros de injerto EPDM en el sentido de la presente invención se obtienen por polimerización de los monómeros de injerto en presencia del caucho EPDM preformado. En principio, es posible aplicar cualquier proceso de polimerización conocido
25 (emulsión, solución, en masa, suspensión o precipitación) y combinaciones de los mismos.

Caucho EPDM, base de injerto

En el sentido de la presente invención, "cauchos EPDM" son copolímeros de etileno, propileno, y un dieno incon-

jugado. La proporción en peso entre etileno y propileno puede ser de 75:25 a 40:60. El dieno se incorpora en el tercopolímero en tales cantidades y en tal forma de manera que se midan índices de iodo de 2 a 30, lo que corresponde aproximadamente a unos 1 hasta 15 enlaces C=C por 1000 átomos de carbono. Los elementos estructurales monómeros se pueden disponer bien estadísticamente o en bloques. En lugar de emplear un dieno, también es posible emplear mezclas de distintos dienos.

Dienos preferentes son dicitropentadieno, 1,4-hexadieno y 5-etiliden-2-norborneno. Asimismo es posible emplear sus homólogos, tales como alquiliden-norborneno, triciclopentadieno, heptadieno y octadieno.

Tienen especial preferencia los cauchos EPDM con una plasticidad según Mooney (ML 1 + 4', 100°C) de 20 a 150.

15 Monómeros de injerto, polímero de injerto

Los monómeros de injerto son en el sentido de la presente invención el estireno y las mezclas de estireno y acrilonitrilo, metacrilato de metilo y sus mezclas y las mezclas de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo. El estireno puede estar sustituido total o parcialmente por -metilestireno.

Tiene preferencia el empleo de mezclas de estireno y acrilonitrilo en la siguiente proporción

Peso de estireno
1 <-----> 9
Peso de acrilonitrilo

preferentemente

Peso de estireno
1,5 <-----> 4
Peso de acrilonitrilo

25

La proporción en peso entre la base de injerto y el monómero de injerto es como sigue:

$$\begin{array}{c} \text{base de injerto} \\ 0,33 \leftarrow \text{-----} \rightarrow 4 \\ \text{monómero de injerto} \end{array}$$

preferentemente

5

$$\begin{array}{c} \text{base de injerto} \\ 0,5 \leftarrow \text{-----} \rightarrow 2,5 \\ \text{monómero de injerto} \end{array}$$

Polimerización de injertos

10 Polimerización de injerto significa polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto. Durante la reacción parte de los monómeros se polimerizan en la base de injerto en forma de una cadena lateral. Esta parte del polímero preformado se liga químicamente a la base de injerto. Además, se forma un polímero libre de los monómeros de injerto. La proporción en peso entre el polímero químicamente ligado (injertado) a la base de injerto y el polímero libre se conoce como grado de injerto. Este grado de injerto y el peso molecular, tanto de los polímeros injertados como del polímero libre se regulan en escala considerable por las condiciones de polimerización (temperatura, activación, regulación del peso molecular, disolventes, condiciones de la agitación y cantidades de monómero). Por lo tanto, las condiciones de polimerización se han de seleccionar cuidadosamente para obtener productos con propiedades óptimas.

25 El activador de polimerización, la velocidad de polimerización y la temperatura de polimerización están relacionadas entre sí. Para una temperatura de polimerización dada es posible

seleccionar activadores adecuados a base de los tiempos de valor medio tabulados en la literatura y viceversa.

5 La reacción de polimerización de injerto precisa temperaturas de como mínimo 80°C, preferentemente entre 100 y 140°C y con especial preferencia entre 110 y 130°C.

Son especialmente adecuados los activadores de peróxido, tales como los peróxidos di-terc.butílicos, hidroperóxidos cuménicos, hidroperóxidos terc.butílicos, y peróxidos dicumílicos.

10 En los casos donde se agreguen agentes reductores es asimismo posible utilizar activadores, en los cuales la proporción de descomposición es demasiado baja a las temperaturas especificadas.

15 Reguladores del peso molecular adecuados son los mercaptanos, de cadena relativamente larga, terpinolenos y α -olefinas.

20 El proceso de polimerización empleado de acuerdo con la presente invención es la polimerización en solución, preferentemente en hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición (p.eb.₇₆₀) de 80 a 150°C. Tienen preferencia el benceno y el tolueno.

25 Preferentemente se trabaja con concentraciones, es decir, con una proporción en peso entre disolvente y monómeros de injerto más base de injerto de 2,5:1 a 10:1, siendo la proporción preferente para el benceno de ≤ 10 y para tolueno < 5 .

Aislamiento del polímero de injerto EPDM

El polímero de injerto EPDM se aísla preferentemente por stripping y concentración por evaporación en tornillos evaporadores.

El cloruro de polivinilo

Los polímeros de cloruro de vinilo adecuados para su empleo según la presente invención son los polímeros de cloruro de vinilo que se obtienen por polimerización en suspensión,
5 en emulsión o en masa y que tienen un valor K según Fikentscher (H.F. Zeitschrift Für Zellulose-Chemie 13 (1932), página 58) entre 50 y 80, y los copolímeros como mínimo con un 80 % en peso de cloruro de vinilo y hasta un 20 % en peso de otros monómeros copolimerizados. Otros monómeros que se pueden emplear, bien in-
10 dividualmente o en mezcla, son, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos, diésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, su anhídrido y las amidas simples y sustituidas; los ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico y el cloruro de vinilideno.

15 Obtención de las composiciones de moldeo según la presente invención

Para la mezcla y preparación son adecuados los mezcladores de alta velocidad y trenes de rodillos usuales. Es posible partir de material pulverulento o material granulado. Las compo-
20 siciones plastificadas en rodillos o en amasadoras pueden asimismo ser prensadas o calandradas. Las mezclas pulverulentas y los granulados pueden ser extruídos, moldeados por inyección o sopladas según métodos conocidos.

Las composiciones de moldeo según la presente inven-
25 ción pueden contener estabilizadores convencionales, es decir, sistemas de estabilización a base de plomo, bario/cadmio, calcio/zinc, compuestos orgánicos del estaño y estabilizadores orgánicos, por ejemplo, α -fenilindol, difeniltiourea, ésteres de ácido α -aminocrotónico, ésteres de ácido graso epoxidados,
30 bien individualmente o en combinación. Asimismo es posible agre-

gar lubricantes para el cloruro de polivinilo.

5 Los plastificantes polímeros y monómeros se pueden agregar a las composiciones de moldeo bien individualmente o en combinación. Asimismo es posible agregar agentes de propulsión físicos o químicos para obtener una estructura espumada bajo condiciones de procesamiento adecuadas.

10 Asimismo es posible la adición de los agentes de procesamiento y agentes auxiliares para el flujo convencionales, al igual que en la elaboración de cloruro de polivinilo puro o resistente al impacto. Se puede emplear asimismo agentes antiestáticos, absorbentes de los rayos ultravioleta, antioxidantes, agentes inhibidores de la inflamación, pigmentos y materiales de carga.

15 Las composiciones de moldeo contienen como máximo un 30 % en peso de polímero de injerto EPDM. El máximo contenido en caucho EPDM de las composiciones de moldeo es de un 20 % en peso. En lugar de emplear un polímero de injerto también es posible emplear mezclas de polímeros de injerto EPDM con distintas proporciones entre base de injerto y monómero de injerto y/o de distintos cauchos EPDM.

En lugar de emplear polímeros de injerto EPDM puros es asimismo posible emplear mezclas de los polímeros de injerto con copolímeros de los monómeros de injerto.

25 Propiedades y empleos de las composiciones de moldeo según la presente invención

30 Las composiciones según la presente invención se pueden emplear como composiciones de moldeo termoplásticas y representan productos muy tenaces del tipo del cloruro de polivinilo resistente al impacto. Son extremadamente tenaces, también a temperaturas hasta -40°C . La dureza, resistencia a la trac-

ción, resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad corresponden a las exigencias del cloruro de polivinilo rígido.

Las composiciones de moldeo se pueden procesar a temperaturas hasta 240°C y, por lo tanto, son mucho más seguras en su procesamiento que el cloruro de polivinilo resistente al impacto standard.

Finalmente, tienen una estabilidad especialmente buena a la luz y al envejecimiento.

Las composiciones de moldeo según la presente invención se emplean principalmente para la fabricación de perfiles, láminas extruídas y artículos moldeados por inyección. La aplicación especial para los perfiles es el sector de la construcción y de los muebles, por ejemplo, perfiles de ventanas, marcos de puertas, revestimientos de balcones, canalones del tejado, postes de señales, barandillas de escaleras, listones para cortinas, listones para vallas, perfiles para bancos, distintas clases de placas para el revestimiento de paredes, etc. Por moldeo por inyección es posible fabricar, por ejemplo, artículos domésticos y de uso, pequeñas partes para la industria de los vehículos, carcasas para máquinas de oficina y apliques eléctricos, así como muebles y partes de muebles. Las aplicaciones potenciales para las películas calandradas se encuentran en el sector de embalaje, mientras películas especialmente coloreadas y muestradas se pueden emplear como material de revestimiento para tapizado y recubrimiento en la industria del mueble. Por el procedimiento de extrusión se pueden fabricar botellas resistentes al impacto.

Ejemplos

Para los ejemplos se emplean los siguientes polímeros de partida:

1. Obtención de los polímeros de injerto EPDM

Los polímeros de injerto EPDM se preparan de acuerdo con la siguiente composición general:

5 E partes en peso de caucho EPDM se disuelven en
L partes en peso de disolvente.

Se agregan S partes en peso de estireno,

A partes en peso de acrilonitrilo y

10 M partes en peso de metacrilato de metilo y la solución se ca-
lienta a
T°C (= temperatura de polimerización). Después de la adición de
J partes en peso de iniciador la polimerización se realiza du-
rante

t horas a la temperatura de polimerización arriba mencionada.

La transformación de los monómeros obtenida asciende a > 98 %.

15 A la solución de polímero se le agregan, referido a la suma:
E + S + A + M, 0,5 partes en peso de un antioxidante fenólico
(2,6-di-terc.butil-p-cresol) y 0,5 partes en peso de un co-esta-
bilizador (tiodipropionato dilaurílico) después de lo cual el
producto polímero se aísla por stripping. Los grumos obtenidos
20 se secan a 70°C en un armario secador de vacío.

Recipiente de polimerización: acero V2A, diseñado para presiones
de hasta 6 bar, agitador barredor de las paredes, diseñado para
viscosidades de > 1000 poises.

25 Stripper: stripper standard de la clase empleada usualmente en
la tecnología del caucho.

Los distintos polímeros de injerto EPDM se muestran en
la tabla 1.

30 Como la transformación de monómeros asciende a un 98 %
se supone para la ulterior discusión de que el contenido en cau-
cho del polímero de injerto es igual a la cantidad de caucho
EPDM (E) empleada para la reacción de injerto.

Tabla 1

Número del polímero de injerto EPDM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Disolvente (L) *	B	B	B	B	B	T	T	T	T	T	T	T	T	B	T	B	B	B	T
Cantidad	500	500	500	500	500	300	300	300	300	300	300	250	250	500	250	500	500	500	500
Caucho EPDM (E)	50	50	50	50	50	30	45	50	60	70	80	50	45	43	43	43	50	50	50
Cantidad de caucho	EN	EN	DCPD	DCPD	HX	EN	EN	EN	EN	EN	EN	EN	DCPD	DCPD	DCPD	DCPD	DCPD	DCPD	EN
Componente dieno **)	23	30	27	12	13	24	24	24	24	24	24	24	12	12	12	12	12	12	24
Índice de todo	65	45	25	70	144	90	90	90	90	90	90	90	70	70	70	70	70	70	90
Valor Mooney (ML 14', 100°C)	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	52,5	41,3	37,5	30	22,5	15	37,5	41,3	43	43	43	10	43	37,5
Módulos de injerto	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	17,5	13,7	12,5	10	7,5	5	12,5	13,7	14	14	14	4	14	14
Estireno (S)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36	-	14
Acrilonitrilo (A)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	130	110	80	120	120	120
Metacrilato de metilo (M)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura de polimerización (T) ***)	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DICUP
Iniciador (J)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,25	0,9	0,9	0,6	0,5	0,3	0,9	0,9	0,9	0,9	1,5	0,9	0,9	1,5
Peróxido	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	10	20	18	14	14	14
Cantidad	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	10	20	18	14	14	14
Tiempo de polimerización	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	10	20	18	14	14	14

*) B = benceno, T = tolueno ***) EN = 5-etiliden-2-norborneno

DCPD = dicitlopentadieno

HX = 1,4-hexadieno

***) DTBP = peróxido di-terc.butilico

BP = peróxido benzolico

DICUP = peróxido dicumilico

Tabla 1

Número del polímero de injerto EPDM	1	2	3	4	5	6
Disolvente (L) ^{*)}						
Tipo	B	B	B	B	B	T
Cantidad	500	500	500	500	500	300
Caucho EPDM (E)						
Cantidad de caucho	50	50	50	50	50	30
Componente dieno ^{**)}	EN	EN	DCPD	DCPD	HX	EN
Índice de iodo	23	30	27	12	13	24
Valor Mooney (ML 1+4', 100°C)	65	45	25	70	144	90
Monómeros de injerto						
Estireno (S)	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	52,
Acrilonitrilo (A)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	17,
Metacrilato de metilo (M)	-	-	-	-	-	-
Temperatura de polimerización (T) ^{***)}	120	120	120	120	120	120
Iniciador (J)						
Peróxido	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
Cantidad	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,25
Tiempo de polimerización	14	14	14	14	14	14

*) B = benceno, T = tolueno

**) EN = 5-etiliden-2-norborneno

DCPD = dicitlopentadieno

HX = 1,4-hexadieno

***) DTBP = peróxido di-terc.butílico

BP = peróxido benzoílico

DICUP = peróxido dicumílico

	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	T	T	T	T	T	T	T	T	B	T	B	B	B	T
	300	300	300	300	300	300	250	250	500	250	500	500	500	250
	30	45	50	60	70	80	50	45	43	43	43	50	50	30
	EK	EN	EN	EN	EN	EN	EN	DCPD	DCPD	DCPD	DCPD	DCPD	DCPD	EN
	24	24	24	24	24	24	24	12	12	12	12	12	12	24
	90	90	90	90	90	90	90	70	70	70	70	70	70	90
7,5	52,5	41,3	37,5	30	22,5	15	37,5	41,3	43	43	43	10	50	37,5
2,5	17,5	13,7	12,5	10	7,5	5	12,5	13,7	14	14	14	4	-	12,5
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36	-	-
	120	120	120	120	120	120	120	120	130	110	80	120	120	120
BP	DTBP	DTBP	DTBP	DTEP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	BP	DTBP	DTBP	DICUP
0,9	1,25	0,9	0,9	0,6	0,5	0,3	0,9	0,9	0,9	0,9	1,5	0,9	0,9	1,5
	14	14	14	14	14	14	14	14	14	10	20	18	14	14

2. Preparación de las mezclas PVC

Una suspensión PVC con un valor K de 68 (Vestolit VS 6858, un producto de Chemische Werke Huls) es empleado para la preparación de las composiciones de moldeo termoplásticas.

5 Este PVC en suspensión se preestabiliza según se describe más abajo para formar dos tipos distintos y a continuación se procesa para la obtención de las composiciones de moldeo de PVC según la presente invención.

10 El PVC estabilizado con un compuesto de estaño se obtiene como sigue:

Cloruro de polivinilo - tipo Y

15 100 partes en peso de suspensión de cloruro de polivinilo con un valor K de 68 se mezcla con 1,5 partes en peso de diéster de ácido di-n-octilestanoiloglicólico en un mezclador rápido (2000 rpm) subiendo la temperatura a 120°C. A continuación se enfría a una velocidad de agitación más reducida.

El PVC estabilizado con un compuesto de bario/cadmio se obtiene como sigue:

Cloruro de polivinilo - tipo Z

20 100 partes en peso de suspensión de cloruro de polivinilo con un valor K de 68 se mezclan durante 5 minutos en un mezclador de alta velocidad (2000 rpm) con 2,5 partes en peso de laurato de Ba/Cd, 0,8 partes en peso de trifenilfosfito, 1,0 partes en peso de aceite de soja epoxidado, 0,5 partes en peso
25 de éster de ácido dicarboxílico, 0,4 partes en peso de éster de ácido montánico, 0,4 partes en peso de cera de polietileno y 3,0 partes en peso de dióxido de titanio elevando la temperatura a 120°C. A continuación se enfría a temperatura ambiente a una velocidad de agitación más reducida.

Las mezclas de polímero según la presente invención se prepararon con estos compuestos de PVC preestabilizados conforme a la siguiente especificación :

El cloruro de polivinilo estabilizado y el polímero de injerto particular empleados se homogenizaron juntos en rodillos mezcladores de laboratorio en la proporción de mezcla indicada en los ejemplos, se laminó a láminas bastas y se moldearon probetas de ensayo. Siempre que no se indique otra cosa, el compuesto se mezcló íntimamente durante 10 minutos a 180°C en rodillos mezcladores y a continuación se precalentó a la misma temperatura durante 7 minutos bajo ausencia de presión en una prensa, seguido de moldeo bajo presión durante 3 minutos para obtener láminas que se emplearon para la obtención de las probetas de ensayo standard.

3. Composición de los productos comparativos incluidos en la investigación

Como comparación se emplearon en los ejemplos los siguientes polímeros de injerto:

Polímero de injerto O

polímero de injerto compuesto de un 50 % en peso de polibutadieno y 50 % en peso de estireno-acrilonitrilo en forma pulverulenta.

Polímero de injerto P

el polímero de injerto P se compone de un 50 % en peso de un copolímero de acetato de etilenvinilo con un contenido en acetato de vinilo de un 45 % en peso, índice de fusión (ASTM-D-62T, condición E): 3,0, viscosidad Mooney (DIN 53 523): 19 y 50 % en peso de PVC.

4. Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos de las mezclas de polímero se

efectuó conforme a las normas citadas a continuación:

resistencia al impacto a_n , DIN 53 453 (kJ/m²)

temperaturas: 20°, 0°, -20°, -40°C

resistencia al impacto en pieza entallada a_k , DIN 53 453 (kJ/m²)

20°, 0°, -20°, -40°C

temperatura según Vicat: DIN 53 460 (°C)

módulo de elasticidad: DIN 53 457 (flexión) (G Pa)

resistencia a la flexión $\bar{\sigma}_{bf}$: DIN 53 452 (M Pa)

dureza a la presión de bola H_c , 30 seg.: DIN 53 456 (M Pa)

10 5. Ensayo de envejecimiento

Para estos ensayos se emplearon los siguientes aparatos:

a) Fadeometer Atlas

Condiciones: lámpara de arco de carbón

15 temperatura del panel negro 50-55°C

humedad relativa del aire 18-20 %

b) Weatherometer

Condiciones: lámpara de arco de carbón

20 tambor para muestras giratorio y grupo pulverizador

ciclo de riego exposición 17 minutos

3 minutos de exposición
y pulverización

25 temperatura del panel negro

antes de la pulverización 42°C

después de la pulverización 22°C.

Ejemplo I

30 En este ejemplo se comparan 3 muestras de polímero con
teniendo distintos componentes de caucho en la misma cantidad de
un 6,25 % en peso.

	Polímero de injerto	Nº 1 en la tabla 1	Polímero de injerto 0	Polímero de injerto P
5	Partes en peso de polímero de injerto	12,5	12,5	12,5
	Partes en peso de PVC tipo Z	87,5	87,5	87,5
10	Partes en peso de caucho en la mezcla en total	6,25	6,25	6,25
15	$a_k, 20^{\circ}\text{C}$ (kJ/m ²)	70	59	20
	$H_c, 30''$ (MPa)	91,7	98,1	98,3
	Temperatura Vicat (°C)	84	85	83
	ζ bF (MPa)	77,7	82,5	82,9
20	Color del testigo de ensayo después de			
25	250 h de ensayo en el Fadeómetro	blanco	marrón	blanco
	750 h de ensayo en el Fadeómetro	blanco	marrón oscuro	blanco
30	Color del testigo de ensayo después de			
	2000 h de ensayo en el Weatherómetro	blanco	marrón oscuro	blanco

Se puede apreciar claramente que la mezcla de polímero basada en un polímero de injerto EPDM presenta la mayor resistencia al impacto en pieza entallada. Asimismo se aprecia que, contrario al polímero de injerto que contiene butadieno 0, las

composiciones de moldeo según la presente invención se pueden comparar en su resistencia a la luz y a los agentes atmosféricos al PVC resistente al impacto que contiene un copolímero de etileno/acetato de vinilo como componente caucho.

5 Ejemplo II

En este ejemplo se varía el caucho EPDM reivindicado según la presente invención. Se emplean productos de grado comercial standard y preparados de laboratorio. En todas las mezclas polímeras el contenido en caucho asciende a un 6,25 %.

10	Descripción del polímero de injerto según la tabla 1	1	2	3	4	5
15	Partes en peso de polímero de injerto	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
	Partes en peso de PVC tipo Y	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
	$a_k, 20^\circ\text{C}$ (kJ/m ²)	70	63	68	71	58
20	$H_c, 30''$ (MPa)	91,7	94,3	95,7	92,8	96,1
	Temperatura Vicat ($^\circ\text{C}$)	84	86	84	83	85
	σ_{bF} (MPa)	77,7	75,1	78,9	79,4	77,6

25 De los datos mecánicos se desprende que el espectro de propiedades queda escasamente afectado por la selección del caucho EPDM empleado como base de injerto. Es de importancia decisiva que la resistencia al impacto en pieza entallada varíe entre los límites de 58 y 71 kJ/m².

Ejemplo III

30 El ejemplo a continuación ilustra la relación entre la proporción de base de injerto y monómero de injerto o bien de la

variación del disolvente y del efecto elastificante del polímero de injerto en las mezclas con PVC rígido.

Descripción del polímero de injerto según la tabla 1	6	7	8	11	9	10	11
Partes en peso de polímero de injerto	20	13,3	12	7,5	12	12	12
Partes en peso de PVC tipo Y	80	86,7	88	92,5	88	88	88
a_k , 20°C (kJ/m ²)	10	27	55	7	24	13	4
a_k , 0°C (")	7	9	13	3	12	6	3
a_k , -20°C (")	5	5	6	1	5	3	2
H_c , 30" (MPa)	98,2	96,9	94,1	91,0	86,4	80,4	71,0
$\delta_b F$ (MPa)	86,0	81,8	81,3	74,8	77,8	72,0	62,3
Temperatura Vicat (°C)	84	83	82	81	82	81	79
% de EPDM en la mezcla PVC	6,0	6,0	6,0	6,0	7,2	8,4	9,6

Con una cantidad de EPDM comparable en la mezcla de un 6 % sube la resistencia al impacto en pieza entallada según aumenta el contenido en EPDM y vuelve a decaer después de pasar un máximo. Existe, por lo tanto, con respecto a la concentración del EPDM en el polímero de injerto una zona óptima que se encuentra aproximadamente entre un 35 y 70 % en peso de EPDM en la base de injerto.

Ejemplo IV

El ejemplo siguiente demuestra la relación entre la resistencia al impacto en pieza entallada y las cantidades crecientes de polímero de injerto EPDM agregado con composición constante.

Polímero de injerto	Nº 12 según la tabla 1										Polímero de injerto F			
	5	10	15	20	25	10	16	20	90	84	80	10	16	20
Partes en peso de polímero de injerto	100	95	90	85	80	75	5,0	7,5	10,0	12,5	5,0	8,0	10,0	10,0
Partes en peso de PVC tipo Y	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub
Partes en peso de caucho en la mezcla, en total	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
$a_n, 20^\circ\text{C}$ (kJ/m ²)	3	6	22	72	77	82	12	33	41	41	12	33	41	41
$a_n, -20^\circ\text{C}$ (")	2	4	8	17	18	42	6	8	9	9	6	8	9	9
a_k, RT (")	2	4	6	8	16	17	4	6	6	6	4	4	6	6
$a_k, 0^\circ\text{C}$ (")	122,5	104,8	92,4	79,5	70,1	63,6	82,7	81,0	78,0	78,0	82,7	81,0	78,0	78,0
$a_k, -20^\circ\text{C}$ (")	97,5	84,4	84,9	75,0	66,8	60,4	79,8	64,8	5,55	5,55	79,8	64,8	5,55	5,55
$H_c, 30''$ (MPa)	3,2	3,1	3,0	2,66	2,26	2,02	2,58	2,42	2,15	2,15	2,58	2,42	2,15	2,15
δ_{bF} (")	85	84	86	82	82	80	81	79	78	78	81	79	78	78
Módulo de elasticidad (GPa)														
Temperatura Vicat ($^\circ\text{C}$)														

ub = sin romper

Polímero de injerto	Nº 12 según la tabla 1						Po
	-	5	10	15	20	25	
Partes en peso de polímero de injerto	-	5	10	15	20	25	10
Partes en peso de PVC tipo Y	100	95	90	85	80	75	90
Partes en peso de caucho en la mezcla, en total	-	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	5
a_n , 20°C (kJ/m ²)	ub	ub	ub	ub	ub	ub	ub
a_n , -20°C (")	"	"	"	"	"	"	"
a_k , RT (")	3	6	22	72	77	82	12
a_k , 0°C (")	2	4	8	17	18	42	6
a_k , -20°C (")	2	4	6	8	16	17	4
H_c , 30" (MPa)	122,5	104,8	92,4	79,5	70,1	63,6	82
σ_{bF} (")	97,5	94,4	84,9	75,0	66,8	60,4	79
Módulo de elasticidad (GPa)	3,2	3,1	3,0	2,66	2,26	2,02	2
Temperatura Vicat (°C)	85	84	86	82	82	80	81

ub = sin romper

Polimero de injerto P			
5	10	16	20
5	90	84	80
12,5	5,0	8,0	10,0
ib	ub	ub	ub
"	"	"	"
32	12	33	41
12	6	8	9
17	4	4	6
63,6	82,7	81,0	78,0
50,4	79,8	64,8	5,55
2,02	2,58	2,42	2,15
80	81	79	78

La resistencia al impacto de las mezclas de polímero es excelente; todas las probetas pasan el ensayo de impacto. La resistencia al impacto en pieza entallada aumenta constantemente según se aumenta la cantidad de polímero de injerto EPDM agregado y, para un contenido de un 25 % en peso alcanza 82 kJ/m². Es destacable la excelente resistencia al impacto en pieza entallada a 0°C y -20°C. Los valores mecánicos de las mezclas de PVC y un polímero de injerto de etileno/acetato de vinilo se midieron como comparación. Para una concentración de caucho comparable en la mezcla total entre 5 y 10 % en peso se encuentran los valores de la resistencia al impacto en pieza entallada claramente por debajo que aquéllos del producto modificado con EPDM. La menor resistencia al impacto a temperatura baja del producto basado en etileno/acetato de vinilo es especialmente destacable.

Para ajustar los valores óptimos para el sistema etileno/acetato de vinilo/PVC las mezclas correspondientes con el PVC tipo Y se prepararon a una temperatura de procesamiento de 170°C.

20 Ejemplo V

Este ejemplo indica que las mezclas de polímeros de injerto con distinto contenido EPDM en mezcla con PVC tienen asimismo un efecto elastificador.

	Descripción del polímero de injerto según la tabla I	11	11	11	11	
5	Partes en peso de polímero de injerto	-	2,8	3,9	5,1	7,8
10	Descripción del polímero de injerto según la tabla I	4	4	4	4	
	Partes en peso de polímero de injerto	12,5	8,1	6,3	4,2	-
15	Partes en peso de PVC tipo Y	87,5	89,1	89,8	90,7	92,2
	a_K , 20°C (kJ/m ²)	70	50	56	32	6
	H_c , 30" (MPa)	91,7	98,4	99,4	101,4	91,1
	δbF (")	77,7	76,3	76,3	77,6	78,6
20	Temperatura Vicat (°C)	84	85	85	85	83

Las mezclas de los dos polímeros de injerto con PVC se ajustan, de manera que las mezclas de polímero bajo comparación cada una contenga un 6,25 % de caucho EPDM. Se aprecia de que el producto N° 11 de eficacia sólo muy débil (según tabla 1) con un contenido en EPDM de un 80 %, en mezcla con el polímero de injerto N° 4 (según tabla 1) da unas tenacidades totalmente considerables. El efecto negativo del producto N° 11 puro se compensa, por lo tanto, por la mezcla con el componente 4.

30 Ejemplo VI

Según se ha descrito, una mayor ventaja de las composiciones de moldeo según la invención es el hecho de que quedan ampliamente inafectadas por influencias de procesamiento, especialmente temperaturas de procesamiento altas. En el presente

ejemplo una mezcla polimera conteniendo un 6 % de EPDM se compara con un PVC de alta resistencia al impacto basado en un copolimero de etileno/acetato de vinilo. Ambas mezclas polimeras contienen un 6 % de goma.

	H _c , 30" (MPa)	a _k , RT (kJ/m ²)	Tem pe- ra- tu- ra Vi- cat (°C)	σ _{bF} (MPa)	Tempera- tura de procesa- miento (°C)	
5						
10						
15	a) 13,3 partes en peso de polimero de injerto n° 13 según la tabla 1	102,6	45	78	77,7	180
	86,7 partes en peso de PVC tipo Z	101,7	38	78	78,3	190
		108,1	19	78	81,2	200
		110,2	12	78	81,9	210
20	b) 12 partes en peso de polimero de injerto P	104,1	34	78	78,7	180
	88 partes en peso de PVC tipo Z	107,3	8	78	80,9	190
		106,9	5	78	81,2	200
		108,1	3	78	81,4	210

Las mezclas de polimero se homogenizan cada una durante 10 minutos a temperaturas crecientes en trenes de rodillos (véase sección "production of de PVC-blends"), y a continuación se procesa a probetas de ensayo. Queda claramente evidente que la resistencia al impacto en piezas entalladas de la mezcla a) se mantiene sustancialmente constante según aumenta la temperatura de laminación y presión hasta 190°C y después decrece gradualmente. Por el contrario, hay una reducción drástica en la resistencia al impacto en pieza entallada a 8 kJ/m² a sólo 190°C en el caso de la mezcla b) que se ha obtenido empleando un polimero de injerto de etileno/acetato de vinilo/cloruro de vinilo y que, con respecto a resistencia a los agentes atmosféricos y al envejecimiento se encuentra entre los mejores pro-

ductos comercialmente disponibles. Por lo tanto, el producto a) tiene en términos de procesamiento bajo condiciones prácticas un margen de procesamiento en 20 a 30°C más amplio, lo que es de máxima importancia con respecto a la evaluación de los productos de la presente invención en comparación con los ya conocidos por el actual estado de la técnica.

Ejemplo VII

Para redondear el cuadro total la temperatura de polimerización (polímeros de injerto EPDM 14 - 16), el activador (polímero nº 19) y los monómeros injertados en (polímeros 17 + 18) se variaron dentro del margen según la presente invención para la obtención de polímeros de injerto EPDM en el ejemplo a continuación.

Polímero de injerto según la tabla I	14	15	16	17	18	19
Partes en peso de polímero de injerto	14,5	14,5	14,5	12,5	12,5	12,5
Partes en peso de PVC tipo Y	85,5	85,5	85,5	87,5	87,5	87,5
a_k , 20°C (kJ/m ²)	17	30	6	28	10	29
H_c , 30" (MPa)	95,5	93,8	97,2	95,5	80,5	103,5
σ_{bF} (MPa)	80,1	83,2	82,4	78,5	66,2	97,0
Temperatura Vicat	81	80	80	80	78	82

Se aprecia claramente que para la misma composición de los polímeros la temperatura de polimerización influencia la resistencia al impacto en pieza entallada que se puede obtener de la mezcla polímera. El producto a base del polímero de injerto nº 16 con la resistencia al impacto en pieza entallada totalmente inadecuada de 6 kJ/m² se encuentra con una temperatura de polimerización de 80°C fuera del margen de la presente invención.

Ejemplo VIII

Este ejemplo indica que tampoco con proporciones de injerto bajas se perjudican las propiedades favorables. La proporción de injerto del polímero de injerto EPDM se reduce en forma controlada mediante adición de resina de estireno-acrilonitrilo. 35 partes en peso del copolímero de injerto EPDM n.º 4 de la tabla y 65 partes en peso del copolímero de estireno-acrilonitrilo (peso molecular determinado por la viscosidad en dimetilformamida a 20°C, $M_w = 130.000$, heterogeneidad molecular $U = \frac{M_w}{M_n} - 1 = 2,1$, contenido en acrilonitrilo: 28 % en peso) se mezcla a 220°C en un tren de cilindros hasta obtener una lámina. La lámina se granula después de enfriar. La mezcla resultante tiene un contenido en caucho EPDM de un 17,5 % en peso. Este producto se mezcla con cloruro de polivinilo en un tren de rodillos a una temperatura de 185°C durante 10 minutos y a continuación se conforma bajo presión durante 10 minutos a 185°C. Los valores numéricos y los datos mecánicos están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2

Mezcla n.º	1	2	3	4	5	6	7
Partes en peso de cloruro de polivinilo	80	70	60	50	40	30	20
partes en peso de polímero de injerto	20	30	40	50	60	70	80
partes en peso de caucho en la mezcla	3,5	5,25	7,0	8,75	10,5	12,2	14
a_n , 20°C (kJ/m ²)	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
a_n , -20°C (kJ/m ²)	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
a_k , RT (kJ/m ²)	6	31	32	25	28	11	9
H_c , 30" (MPa)	114,5	86,5	90,9	96,4	99,0	1027	107,5
σ_F (MPa)	90,6	63,3	68,2	71,8	76,5	81,6	86,2

nb = sin romper

NOTA .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe basarse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo termoplásticas conteniendo

5 A) 20-99 partes en peso de un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo conteniendo como mínimo un 80 % en peso de cloruro de vinilo y con valores K de 50 a 80; y

B) 80 a 1 partes en peso de un polímero de injerto obtenido por polimerización en solución en un disolvente orgánico de
a) estireno y/o 2-metilestireno y/o metacrilato de metilo o
10 b) estireno y/o 2-metilestireno y acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo,

en presencia de un caucho EPDM, caracterizado porque el estireno y/o α -metilestireno y/o metacrilato de metilo o

b) estireno y/o α -metilestireno y acrilonitrilo y, en caso dado, metacrilato de metilo se somete a polimerización en solución en un disolvente orgánico y en presencia de un caucho EPDM y el polímero de injerto resultante se hace reaccionar en una proporción de 30 a 1 parte en peso con un homopolímero o copolímero conteniendo 79 a 99 partes en peso de un cloruro de vinilo que
20 contiene como mínimo un 80 % de cloruro de vinilo y con un valor K entre 50 y 80.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización en solución se efectúa en un disolvente aromático o en una mezcla de disolvente aromático.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución en polimerización se efectúa a una temperatura entre 110 y 130°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la polimerización en solución se efectúa a
30 una temperatura superior a 80°C con una proporción en peso entre

disolvente y monómero de injerto más base de injerto de 2,5:1 a 10:1, una proporción en peso entre base de injerto y monómero de injerto de 0,33:1 a 4:1 y una proporción en peso entre estireno y acrilonitrilo de 1:1 a 9:1.

5 5.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUL 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

RODRIGUEZ AGUIRRE Y RUBIO
X. de Fernández L. Goñi Forcadore

