



PATENTE DE INVENCION

297452

Memoria Descriptiva

sobre:

"Método de teñido de fibras textiles"

Solicitante: MARTIN-MARIETTA CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 350 Park Avenue, New York, N.Y. 10022,
EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con un método de teñido de fibras textiles y mas particularmente con un método de teñido de fibras textiles con una composición colorante seleccionada del grupo consistente en una solución acuosa de colorante azo-disulfuro reducido y una solución -

5.

297452



- 2 -

- acuosa de colorante azo-disulfuro reducido y colorante sulfurado reducido. El método de la presente invención se caracteriza particularmente porque proporciona un superior rendimiento cromático respecto al proporcionado por los métodos anteriores de aplicación de colorantes azo-disulfuros a fibras textiles. Como se entiende en el arte del tejido, la expresión "rendimiento cromático" se refiere a la intensidad de tonalidad obtenida con una cantidad determinada de colorante.
- 5.
10. En líneas generales, el método de la presente invención es un procedimiento continuo que comprende las operaciones de aplicar con una almohadilla una solución acuosa de colorante reducido seleccionado del grupo consistente en colorante azo-disulfuro y mezcla de éste y colorante sulfurado, sobre fibras textiles, la comprensión de las fibras para separar el exceso de solución colorante, el secado discrecional de las fibras, la oxidación del colorante y ulteriormente el desengrase y secado de las fibras.
- 15.
20. La expresión colorante azo-disulfuro, tal y como aquí se emplea, puede definirse como el grupo de colorantes que tiene un grupo disulfuro reducible (-S-S-) conectado entre núcleos aromáticos a los que se fijan cuerpos cromáticos que contienen grupos azo (-N=N-), y también el grupo de colorantes que, tras su reducción y subsiguiente oxidación, producen un grupo disulfuro conectado entre los núcleos aromáticos a los que se fijan cuerpos cromáticos que contienen grupos azo. Los grupos azo pueden tener conectados a los mismos núcleos aromáticos a los que se conecta el grupo -- disulfuro, o bien pueden encontrarse en cualquiera de los
- 25.
30. cuerpos cromáticos. Un ejemplo de colorante azo-disulfuro

297452

- 3 -



- que tiene un grupo disulfuro reducible conectado entre núcleos aromáticos a los que se fijan cuerpos cromáticos que contienen grupos azo fijados a los mismos núcleos aromáticos a los que está conectado el grupo disulfuro, es el colorante formado cuando se acopla una molécula de 4:4' -diaminodifenildisulfuro tetrazotizado a 2m-g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona; un ejemplo de colorante que, tras su reducción y subsiguiente oxidación, produce un grupo disulfuro conectado entre núcleos aromáticos a los que se fijan
5. cuerpos cromáticos que contienen grupos azo, es el colorante formado mediante acoplamiento de una m-g de 5-tiociano-2-amino-tolueno diazotizado a una m-g de beta-naftol, que produce 3:3' -dimetildifenildisulfuro de 4:4' -bis-(azo-beta-naftol) tras su reducción y subsiguiente oxidación; y
10. un ejemplo de un colorante azo-disulfuro que contiene un grupo de disulfuro reducible conectado entre núcleos aromáticos a los que se fijan cuerpos cromáticos que contienen grupos azo situados en cualquier parte en la molécula en lugar de estar conectados a los mismos núcleos aromáticos a los que se conecta el disulfuro, es el colorante formado cuando se acoplan dos m-g de 4-clor-2-aminofenol diazotizado a una m-g de ditioanilida del ácido beta-hidroxinaftoico.
- 15.
- 20.

Aunque se conocen colorantes azo-disulfuros desde hace mas de 50 años, nunca se han producido comercialmente o usado a tal escala, porque se ha conocido un método comercialmente aceptable de aplicación del colorante a fibras textiles.

25.

Los siguientes métodos han sido sugeridos para teñir fibras textiles con colorantes azo-disulfuros, pero cada uno de ellos presenta desventajas y limitaciones que

30.

practicamente imposibilitan el uso comercial del método.

Se han intentado agotar una solución reducida de colorante azo-disulfuro sobre fibras textiles partiendo de un baño de sulfuro sódico. Los bien conocidos métodos de -

5. teñido material crudo, de cubeta y de plantilla son característicos de la técnica de agotamiento. Sin embargo, estas técnicas dependen de una inmersión prolongada o repetida del material textil en el baño colorante y de la afinidad física del colorante respecto al material textil, y como quiera
10. que los colorantes azo-disulfuros tienen una afinidad física muy deficiente respecto a los textiles, el método de agotamiento es inadecuado para una aplicación comercial de tales tintes azo-disulfuros porque permanece una cantidad excesiva de colorante en el baño y se produce un pobre rendimiento cromático.
- 15.

- También se ha sugerido, en relación con el teñido por agotamiento con azo-disulfuros, la adición de un electrolito, tal como cloruro sódico o sulfato sódico, y sosa caústica, al baño de colorante de sulfuro. Sin embargo, el uso
20. de electrolitos ha resultado insatisfactorio en el sentido de no "salar" gran parte del colorante azo-disulfuros de la composición del tinte sobre las fibras textiles y el rendimiento cromático ha seguido siendo deficiente.

- Otros han añadido sustitutivos solubilizadores, tales como un grupo de ácido sulfónico, a la molécula colorante azo-disulfuro para dar mayor solubilidad al colorante.
25. Sin embargo, esto no ha incrementado la afinidad del colorante respecto a las fibras y no ha resuelto el problema de un deficiente rendimiento cromático.

30. Otros han sugerido la producción de colorantes azo-

2.97452

- 5 -



5. disulfuros acoplado a un orto-aminofenol diazotizado a un componente azo conteniendo un grupo disulfuro, aplicable el colorante a fibras textiles por agotamiento de un baño de sulfuro y tratando ulteriormente el tejido con una sal metálica para mejorar la solidez o estabilidad. Esta propuesta no estaba dirigida al problema de un deficiente rendimiento cromático, ni por consiguiente lo resolvía.

10. Pueden efectuarse tejidos con colorantes azo-disulfuros de acuerdo con el método de la presente invención con un incrementado rendimiento cromático respecto al proporcionado por los métodos anteriores, pudiéndose obtener además tonalidades claras u oscuras rápidamente y en un procedimiento continuo.

15. Otra ventaja del método de la presente invención es la posibilidad de aplicar a las fibras textiles una solución acuosa conteniendo colorante azo-disulfuro reducido y tinte sulfurado reducido. Las ventajas de este procedimiento combinado son de tipo económico, un incrementado brillo de tonalidades respecto al obtenido con el tinte sulfurado solamente, y una variedad de tonalidades mas amplia que la obtenible mediante el uso del tinte sulfurado o del colorante azo-disulfuro aisladamente. Los tintes sulfurados figuran entre los menos costosos colorantes que poseen propiedades de firmeza o estabilidad generalmente buena, pero no presentan el extraordinario brillo de color característico de los tintes azo-disulfuros, y tificando con una combinación de los dos colorantes puede obtenerse el valor colorante inherente del tinte sulfurado y el brillo inherente de los tintes azo-disulfuros. Así, el uso de los dos colorantes conjuntamente es menos costoso que el empleo de color azo-disulfuro sólomente; la combinación de varios tintes sul-

20.

25.

30.

297452
- 6 -



furados con varios tintes azo-disulfuros proporciona una mayor variedad de tonalidades que la obtenible mediante el uso de tintes sulfurados o tintes azo-disulfuros aisladamente; y la adición de colorante azo-disulfuro al tinte sulfurado incrementa el brillo respecto al obtenible mediante el uso de color sulfurado sólomente. Además, el método de la presente invención proporciona una perfeccionada uniformidad de aspecto respecto a la proporcionada por los métodos anteriores de teñido con colorantes azo-disulfuros.

5.

10.

De acuerdo con el método de la presente invención, se aplica con almohadilla sobre fibras textiles una solución acuosa reducida de colorante azo-disulfuro o una solución acuosa reducida de colorante azo-disulfuro mas tinte sulfurado reducido.

15.

Se comprenderá que la intensidad de tonalidad requerirá la cantidad de colorante a emplear en la solución reducida, requiriéndose mayores cantidades para unas tonalidades mas intensas que para tonalidades mas claras. Se ha observado que 14,4 gs. aproximadamente de peso de colorante

20.

concentrado por litro de solución colorante acuosa reducida es adecuado para proporcionar una tonalidad media de la mayoría de los colores, y que unas cantidades de 1,4 a 57,68 gramos de colorante concentrado por litro de solución colorante puede seleccionarse para proporcionar la intensidad de

25.

tonalidad deseada para la mayoría de los fines.

El agente reductor utilizado en la solución colorante puede ser cualquiera de los agentes reductores convencionales, tales como sulfuro sódico, polisulfuro sódico, sulfhidrato sódico y mezclas de ellos, aunque nosotros preferimos utilizar sulfuro sódico por razones de economía. La can-

30.

297452

- 7 -



5. tidad de agente reductor necesaria estará determinada, naturalmente, por la cantidad de colorante particular utilizado y por la capacidad de donación de hidrógeno del particular agente reductor seleccionado. Como el uso de agentes reductores se conoce bien en el arte del teñido, será suficiente decir que se utiliza bastante agente reductor para reducir el colorante y que se habrá alcanzado la reducción cuando el tinte esté en solución. En líneas generales, cuando se utilicen 14,4 de colorante concentrado por litro de solución colorante, de 14,4 a 108 gramos aproximadamente de agente reductor por litro de solución colorante afectarán a la reducción.
- 10.

15. La solución colorante reducida se pone en una caja de almohadilla equipada en su salida de rodillos presionadores forrados de caucho y las fibras textiles se pasan continuamente a la solución colorante, saturándose con dicha solución reducida. La solución colorante puede mantenerse ligeramente por encima de la temperatura a la que entra en solución, por ejemplo entre la temperatura ambiente y unos 76°C y preferiblemente entre 49 y 71°C. Las fibras pueden desplazarse a velocidades rápidas o lentas, pues todo lo que se necesita es que las fibras textiles queden completamente humedecidas por la solución colorante. De 27,4 a 91 m. por minuto podría considerarse como velocidades medias y adecuadas para el desplazamiento de la fibra.
- 20.
- 25.

30. Después de haberse humedecido totalmente con solución colorante reducida, se pasan las fibras textiles entre los rodillos presionadores montados a la salida del aplicador de colorante para separar el exceso de solución colorante mediante compresión. Esta operación resulta adecuada si



se permite a las fibras retener aproximadamente del 70 al 100% de su peso en solución colorante, calculado después de la compresión.

- Después de la aplicación de la solución colorante reducida a las fibras y después de la compresión, se aplica un agente oxidante a las mismas. Puede emplearse cualquiera de los agentes oxidantes clásicos, tales como bicromato sódico, peróxido de hidrógeno y persulfato amónico, y el baño oxidante puede ser ácido, neutro o alcalino, aunque es preferible un baño oxidante ácido pues el ácido ayuda a mantener el colorante azo-disulfuro sobre las fibras mientras se está oxidando el colorante. Aunque se producen algunos excelentes teñidos cuando el baño oxidante es fuertemente ácido, es preferible mantener el baño oxidante ácido entre un pH 4 y 6 porque los ácidos fuertes perjudican a ciertas fibras textiles, tales como el algodón.
5. te reducida a las fibras y después de la compresión, se aplica un agente oxidante a las mismas. Puede emplearse cualquiera de los agentes oxidantes clásicos, tales como bicromato sódico, peróxido de hidrógeno y persulfato amónico, y el baño oxidante puede ser ácido, neutro o alcalino, aunque es preferible un baño oxidante ácido pues el ácido ayuda a mantener el colorante azo-disulfuro sobre las fibras mientras se está oxidando el colorante. Aunque se producen algunos excelentes teñidos cuando el baño oxidante es fuertemente ácido, es preferible mantener el baño oxidante ácido entre un pH 4 y 6 porque los ácidos fuertes perjudican a ciertas fibras textiles, tales como el algodón.
10. oxidando el colorante. Aunque se producen algunos excelentes teñidos cuando el baño oxidante es fuertemente ácido, es preferible mantener el baño oxidante ácido entre un pH 4 y 6 porque los ácidos fuertes perjudican a ciertas fibras textiles, tales como el algodón.
15. oxidando el colorante. Aunque se producen algunos excelentes teñidos cuando el baño oxidante es fuertemente ácido, es preferible mantener el baño oxidante ácido entre un pH 4 y 6 porque los ácidos fuertes perjudican a ciertas fibras textiles, tales como el algodón.

- Si se desea, las fibras, con la composición colorante reducida sobre ellas, pueden pasarse a un baño ácido separado, lavarse discrecionalmente y oxidarse luego. Sin embargo, el uso del baño oxidante ácido combinado proporciona un superior rendimiento cromático.
20. Si se desea, las fibras, con la composición colorante reducida sobre ellas, pueden pasarse a un baño ácido separado, lavarse discrecionalmente y oxidarse luego. Sin embargo, el uso del baño oxidante ácido combinado proporciona un superior rendimiento cromático.

- Es importante que las fibras provistas de la composición colorante reducida no sean lavadas antes del tratamiento con agente oxidante o ácido, pues de lo contrario gran parte del colorante azo-disulfuro es separado de las fibras y el rendimiento cromático resulta deficiente.
25. Es importante que las fibras provistas de la composición colorante reducida no sean lavadas antes del tratamiento con agente oxidante o ácido, pues de lo contrario gran parte del colorante azo-disulfuro es separado de las fibras y el rendimiento cromático resulta deficiente.

- Cuando las fibras pasan desde el agente reductor directamente a una solución ácida, el ácido reacciona con el agente reductor produciendo gas de sulfuro de hidrógeno, esto puede evitarse empleando un agente oxidante neu-
30. Cuando las fibras pasan desde el agente reductor directamente a una solución ácida, el ácido reacciona con el agente reductor produciendo gas de sulfuro de hidrógeno, esto puede evitarse empleando un agente oxidante neu-



tro o alcalino, pero como quiera que el baño oxidante ácido proporciona un superior rendimiento cromático, es preferible que el agente oxidante ácido se emplee y que se expulse el gas de sulfuro de hidrógeno, por ejemplo cubriendo el aplicador que contiene al agente oxidante ácido con una campana provista de una ventilación conectora y un ventilador de expulsión.

5.

10.

15.

20.

La cantidad de agente oxidante requerida en el baño oxidante estará determinada por la cantidad y tipo de agente reductor previamente empleado, así como la capacidad de donación de oxígeno del agente oxidante seleccionado. Se empleará suficientemente agente oxidante para oxidar el colorante, habiéndose observado que en el método de la presente invención un tejido que ha sido tratado con 14,44 gms. de tinte concentrado y 72 gramos de sulfuro sódico por litro de agua puede tratarse con un baño oxidante que contenga 7 gs. de bicromato sódico por litro de agua, para efectuar la correspondiente oxidación. Generalmente, un baño oxidante que contenga aproximadamente de 3,6 a 14,42 gramos de agente oxidante por litro de agua resultará adecuado para la mayoría de los fines.

Se sugiere que el baño oxidante ácido se mantenga entre 54 y 71°C para la obtención de los mejores resultados.

25.

Se indicará que el método de la presente invención puede llevarse a cabo de manera continua en un equipo a elevada velocidad, tal como en cajas de almohadilla y tambores de secado o un secador de lanzadas en tandem.

30.

En el procedimiento de la presente invención, el colorante se aplica las fibras por saturación, en lugar de



- por agotamiento ineficaz, que es uno de los factores de terminantes del perfeccionado rendimiento cromático. Otro importante factor que contribuye al perfeccionado rendimiento cromático es el empleo de ácido para sostener el colorante en las fibras mientras se está oxidando aquél.

Las fibras textiles que pueden teñirse de acuerdo con la presente invención incluyen al algodón, nylon y celulosa regenerada.

- En los dibujos adjuntos, que forman parte de esta solicitud, se ilustra una forma de aparato que puede emplearse convenientemente para llevar a cabo el método de la presente invención, en cuyos dibujos la fig. 1 es una vista esquemática, discontinua, que muestra una instalación de teñido.

EJEMPLO I

- Con referencia a la fig. 1, para una mejor comprensión de la invención se pasa tejido 10 convencional, previamente blanqueado, seco y de algodón, que pesa 133 gramos por m² a una velocidad de 46 m. por minuto sobre el rodillo de guía 11 a la caja de almohadillas 12, que tiene a 66°C. una solución reducida de colorante azo-disulfuro, cuya solución contiene una onza por peso del colorante concentrado formado mediante acoplamiento de una m-g de 4:4-diaminodifenildisulfuro tetrazotizado con 2 m-g de 2-fenil-3-metil-5-pirazolona, y 36 gramos de sulfuro sódico por litro de agua. Se pasa el tejido entre los rodillos presionadores 13 forrados de caucho y ajustados para permitir que el tejido retenga un 85% de solución colorante basado en el peso del tejido. Este pasa luego a la caja de almohadillas 14, que tiene a 49°C. un agente oxidante ácido consistente en 7gs. de ácido acético, glacial y 7 gs. de bicromato sódico por litro de agua, cuya caja



297452

- de almohadilla está cubierta con una campana 15 provista de una ventilación conectora 16, un conducto 17 y un ventilador de expulsión (no mostrado) para expulsar el gas de sulfuro de hidrógeno. El tejido pasa entre los rodillos presionadores 18 para separar del mismo el exceso de agente oxidante ácido, entra en la caja de almohadillas 19 que contiene agua a 76°C. entre los rodillos presionadores 20, a la caja de almohadillas 21 que contiene a 76°C. 3,6 gramos de jabón por litro de agua, entre los rodillos presionadores 22, a la caja de almohadillas 23 que contiene agua a 76°C, entre los rodillos presionadores 24, a la caja de almohadillas 25 que contiene agua a 76°C, entre los rodillos presionadores 26, secándose luego mediante su paso alrededor de 16 tambores 27-42 secadores cilíndricos giratorios y calentados con vapor de agua mantenidos a una presión de vapor de agua de 1,05 Kgs/cm² en su interior. Seguidamente se recoge el tejido secado.

Resulta un tejido amarillo oro brillante que tiene una excelente estabilidad a los lavados y a la luz.

20.

EJEMPLO II

- Este ejemplo es igual que el anterior con la excepción de que se emplea la siguiente composición colorante reducida en lugar de la utilizada en la caja de almohadillas 12 del ejemplo I: 36 gramos de Sodyesul Líquid Tan RWCF (que es 7,2 gramos de Sulfur-brown 10 concentrado, C.I. Part II nº 53055, reducido con un exceso de sulfuro sódico), 43 gramos de polisulfuro sódico y 3,6 gramos del colorante azo-disulfuro concentrado formado mediante acoplamiento de una m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro tetrazotizado con 2 m-g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona por litro de agua; y

25.

30.



con la excepción de que el agente oxidante usado en la caja de almohadillas 14 está constituido por una onza de ácido acético gracial y 7gramos de peróxido de hidrógeno al 30% por litro de agua, en lugar del agente oxidante usado en dicha caja 14 del ejemplo I.

5.

Resulta un teñido amarillo-canela brillante, cuya tonalidad es inobtenible con cualquier colorante sulfurado conocido.

EJEMPLO III

10.

este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de que se calienta a 71°C. una composición colorante consistente en 108 gramos de sulfuro sódico y 14,4 gramos del colorante azo-disulfuro concentrado, formado mediante acoplamiento de una m-g de 5-tioziano-2-amino-tolueno diazo-

15.

tizado a una m-g de beta-naftol por litro de agua, durante 10 minutos para reducir el colorante, cuya composición colorante se enfria a 49°C. y se emplea en lugar de la composición colorante usada en la caja de almohadillas 12 del ejemplo I; y con la excepción de que el tejido se seca sustan-

20.

cialmente con una secadora (no mostrada) después de recibir la aplicación de las almohadillas 12 y de los rodillos compresores 13, y antes de recibir el tratamiento de oxidación 14; y con la excepción de que el baño oxidante de la

25.

caja de almohadillas 14 está a 60°C el baño de agua en la caja de almohadillas 19 está a 37,5°C. la solución jabonosa de la caja de almohadillas 21 está a 71°C. y el agua del lavado de las cajas 23 y 25 está a 37,5°C.

Resulta un teñido rojo intenso dotado de buena estabilidad a los lavados.

30.

EJEMPLO IV

29¹¹7452



- Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de que se emplea tejido de rayón de viscosa en lugar del tejido de algodón 10; y con la excepción de emplearse una composición colorante reducida, consistente en 18 gs. de Sodyesul Liquid Green NCF (que está constituido por 3,6 gs. de Sulfur Green 2 concentrado, C.I. Part II nº 53571, reducido con un exceso de hidrosulfuro sódico,), 14,4 de hidrosulfuro sódico 14,4 de tetrasulfuro sódico y 7 grmos. del colorante azo-disulfuro concentrado formado mediante acoplamiento de una m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro tetratozotizado con 2 m-g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona por litro de agua en lugar de la composición colorante usada en la caja de almohadillas 12 del ejemplo I.

15. Resulta un tejido Chartreuse verdoso brillante intenso.

EJEMPLO V

Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de emplearse tejido de nylon que pesa 100 gm. por m², en lugar del tejido de algodón 10 usado en el ejemplo I.

EJEMPLO VI

20. Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de emplearse tejido de nylon que pesa 100 gm. por m² en lugar del tejido de algodón 10; y con la excepción de emplearse una solución colorante reducida consistente en 36 gm. de Sodyesul Liquid Tan RWCF (que es 7 gramos de Sulfur Brown 10 concentrado, C. I. Part II 53055, reducido con un exceso de sulfuro sódico, 36 gramos de sulfuro sódico y 7 gramos del colorante azo-disulfuro concentrado formado mediante acoplamiento de una m-g de 5-tiociano-2-amino-tolueno - diazotizado con una m-g de beta-naftol, por litro de agua,
- 25.
- 30.

29745



en lugar de la composición colorante usada en la caja de almohadilla 12 del ejemplo I.

Resulta un teñido rosa salmón.

5. Se observará que en todos los ejemplos anteriores y de acuerdo con la presente invención, la composición colorante aplicada sobre las fibras textiles será una solución de colorante o colorantes reducidos.

N O T A

10. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles a modificaciones de detalle en --
cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de pa -
15. tente presentada en EE. UU. de A. con fecha 11 de marzo de 1.963 bajo el número 264.412, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los convenios Internacionales en -
vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita la Patente de Invención por
20. 20 años de España sobre "Método de teñido de fibras textiles" caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º.- Método de teñido de fibras textiles ca -
racterizado porque consiste en las operaciones de aplicar
con almohadilla una solución colorante reducida que compren
de agente reductor, agua y un colorante seleccionado del
grupo consistente en colorante azo-disulfuro reducido y co
lorante azo-disulfuro reducido más tinte sulfurado reduci
do, sobre fibras textiles, la expulsión por compresión del
exceso de solución colorante de las fibras, la oxidación -
30. del colorante, y el desengrase y secado de las fibras.

297452



2º.- Método según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicha oxidación se efectúa con un agente oxidante ácido.

5. 3º.- Método de teñido de fibras textiles caracterizado porque consiste en las operaciones de aplicar con almohadilla una solución colorante reducida que comprende - agente reductor, agua y un colorante seleccionado del grupo consistente en colorante azo-disulfuro reducido y colorante azo-disulfuro reducido más tinte sulfurado reducido, sobre
10. fibras textiles, la expulsión por compresión del exceso de solución colorante de las fibras., el secado de éstas, la oxidación del colorante y el desengrase y secado de las fibras.

15. 4º.- Método según la reivindicación 3, caracterizado además porque dicha oxidación se efectúa con un agente oxidante ácido.

5º.- Método de teñido de fibras textiles; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.-

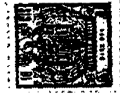
20. Esta memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 MAR. 1964

MARTIN-MARIETTA CORPORATION

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI



ESCALA VARIABLE

297452

297454

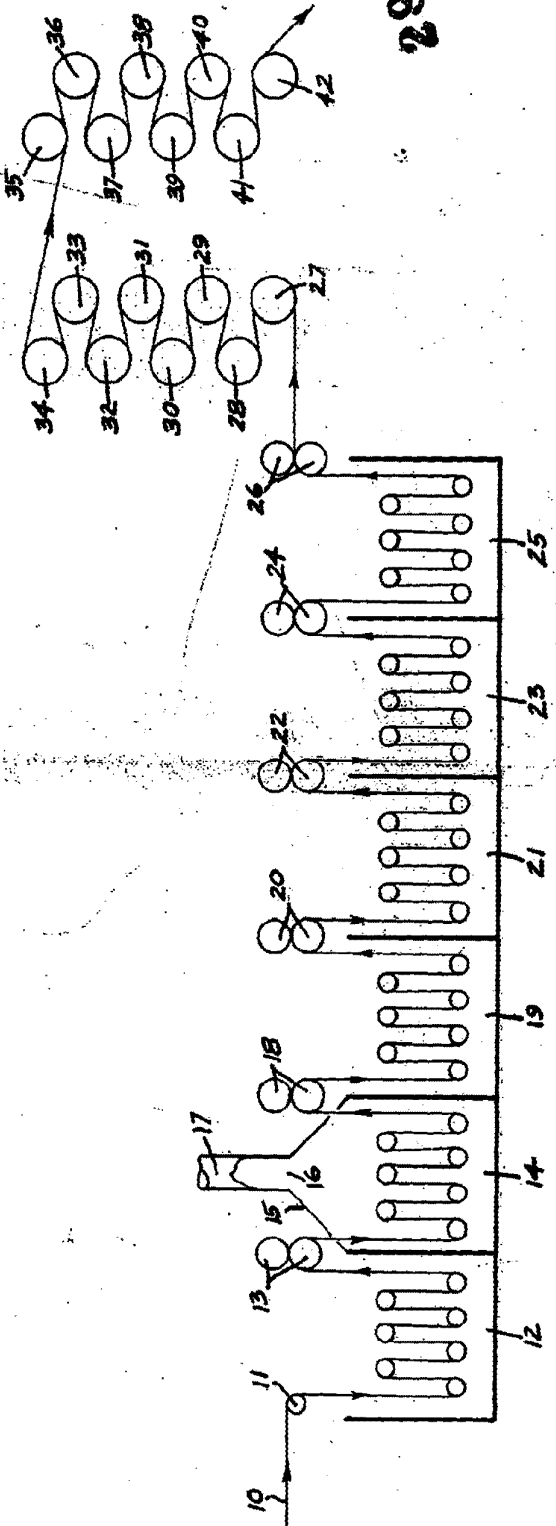


Fig 1

