

SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CL. C-07 C-08
CLASE F F

P.- 39.528

Case 2135.29
NU-U.S. Ser.
673.007

358817



Memoria descriptiva

358817

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 300 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PERFECCIONAMIENTO EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES ESTABILIZADORAS PARA RESINAS DE HALOGENURO DE VINILO" (Clase Internacional C07f C08k).

30.12.69



Extracto de la descripción.- Un estabilizador para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo comprende un éster de mercaptoácido de organoestaño, tal como bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño, y una pequeña cantidad de un carboxilato de organoestaño, tal como dipelargonato de dibutil estaño o bis(monoisooctil maleato) de dibutilestaño. Estos estabilizadores, los cuales, a diferencia de los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño no tratados, no se descomponen rápidamente al reposar a la temperatura ambiente, son al menos tan eficaces en calidad de estabilizadores para composiciones de resina de halogenuro de vinilo como los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño.

Este invento se refiere a estabilizadores para resinas que contienen halógeno y a composiciones resinosas estabilizadas con ellos. Más particularmente, se refiere a estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo que comprenden un éster de mercaptoácido de organoestaño y un carboxilato de organoestaño.

Los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño, que son productos de condensación de ésteres de mercaptoácidos con halogenuros u óxidos de organoestaño, son conocidos por ser excelentes estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo. La preparación de estos compuestos y su utilización como estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo están descritas con detalle en la patente USA 2.641.588 (Leistner y Knoepke), patente USA 2.641.596 (Leistner y Hecker), y en la patente USA 2.648.650 (Weinberg y Johnson). La utilización de estos compuestos en calidad de estabilizadores



para resinas de halogenuro de vinilo ha estado limitada en una gran extensión por su inestabilidad. Al reposar durante un tiempo tan corto como un día a la temperatura ambiente, los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño comienzan a descomponerse para formar tioglicolatos cristalinos y otros compuestos que no son útiles como estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo. Se han propuesto diversos materiales en calidad de agentes de conservación para los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño, pero ninguno ha probado ser enteramente satisfactorio para este fin. Por ejemplo, la adición de sales de metales polivalentes de ácidos carboxílicos débiles, tales como 2-etilhexoato de calcio o naftenato de zinc, a un éster de mercaptoácido de organoestaño, inhibe su descomposición al reposar, pero tiene un efecto desfavorable sobre su aptitud para estabilizar composiciones de resinas de halogenuro de vinilo.

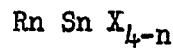
De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que la incorporación en un éster de mercaptoácido de organoestaño de una pequeña cantidad de un carboxilato de organoestaño tal como se describe a continuación, rinde productos que tienen una tendencia sustancialmente reducida a descomponerse al reposar, y que son al menos tan eficaces como los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño no tratados en calidad de estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo.

Los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño que pueden ser estabilizados de acuerdo con este invento incluyen los descritos en la patente USA 2.641.588,

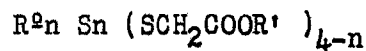
30
28.10.68



en la patente USA 2.641.596, y en la patente USA 2.648.650.
Estos compuestos tienen la fórmula estructural



5 en que R representa un grupo alcoholo, oxialcoholo, arilo,
oxiarilo, aralcoholo o cicloalcoholo, X representa un és-
ter de un mercaptoácido que tiene de 2 a 6 átomos de carbo-
no, cuyo átomo de azufre está unido al átomo de estaño, y
10 n es un número dentro del margen de 1 a 3. Ilustrativos
de estos compuestos son los siguientes: tris-(ciclohexil
tioglicolato) de monobutilestaño, bis(hexiltiopropionato)
de dihexilestaño, butil tiovalerato de trifenilestaño, ben-
ciltiocaproato de triciclohexilestaño, y similares. El in-
15 vento es de importancia particular para la estabilización
de tioglicolatos de alcoholistaño que tienen la fórmula es-
tructural



20 en que R² representa un grupo alcoholo que tiene de 4 a 8
átomos de carbono, R¹ representa un grupo alcoholo, arilo,
aralcoholo, alcoholarilo, o cicloalcoholo, y n es un núme-
ro dentro del margen de 1 a 3. Estos incluyen, por ejem-
plo bis-(butil tioglicolato) de dibutilestaño, isoocetil
tioglicolato de tributilestaño, tris(bencil tioglicolato)
25 de octilestaño, bis(ciclohexil tioglicolato) de dibutil-
estaño, y similares.

Los carboxilatos de órganoestaño que se
pueden utilizar como estabilizadores para los ésteres de
mercaptoácidos de órganoestaño tienen la estructura

28.10.68



res, y mezclas de los mismos.

Los carboxilatos de organoestaño pueden ser preparados por cualquier procedimiento apropiado y conveniente. Por ejemplo, pueden ser preparados haciendo reaccionar un óxido de di-alcohilestaño con el ácido monocarboxílico apropiado o haciendo reaccionar un dicloruro de dialcohilestaño con una sal de metal alcalino de un ácido monocarboxílico.

En la mayor parte de los casos, los estabilizadores de este invento contendrán aproximadamente 60% a 95% en peso del éster de mercaptoácido de organoestaño y 5% a 40% en peso del carboxilato de organoestaño. Se han obtenido resultados particularmente ventajosos utilizando un estabilizador que contenía 80% a 90% en peso del éster de mercaptoácido de organoestaño y 10% a 20% en peso del carboxilato de organoestaño.

Los nuevos estabilizadores pueden ser preparados añadiendo al éster de mercaptoácido de organoestaño una cantidad del carboxilato de organoestaño que es suficiente para inhibir la descomposición del éster de mercaptoácido y para hacer mínima la precipitación de productos de descomposición cristalinos en el mismo. En la mayor parte de los casos, la cantidad de carboxilato de organoestaño añadido es de aproximadamente 5 partes a 70 partes en peso por 100 partes en peso del éster de mercaptoácido, obteniéndose resultados óptimos cuando se añaden de 10 a 25 partes en peso del carboxilato de organoestaño por 100 partes en peso del éster de mercaptoácido de organoestaño. Cuando se utiliza un carboxilato de organoestaño líquido, este es simplemente mezclado con el éster de mercaptoácido



de organoestaño a la temperatura ambiente; cuando se utiliza un carboxilato de organoestaño sólido, tal como diesteurato de dibutilestaño, los compuestos de organoestaño son mezclados generalmente entre ellos a la temperatura ambiente, y la mezcla es calentada a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 71 a 82°C hasta que se obtiene una solución transparente, y acto seguido es enfriada.

Las resinas de halogenuro de vinilo que pueden ser estabilizadas con los estabilizadores de organoestaño de este invento son los productos resinosos obtenidos por la polimerización de un halogenuro de vinilo en la presencia o ausencia de un monómero copolimerizable. El término "resina de halogenuro de vinilo" tal como se utiliza aquí incluye homopolímeros de halogenuro de vinilo, tales como poli(cloruro de vinilo) y poli(bromuro de vinilo), así como copolímeros de halogenuro de vinilo, incluyendo los formados por la polimerización de un halogenuro de vinilo con un comonómero tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, metacrilato de metilo, fumarato o maleato de dialcohol, y similares. El halogenuro de vinilo es normalmente y preferiblemente el cloruro, pero se pueden utilizar también el bromuro y el fluoruro. Los copolímeros útiles en la práctica de este invento son los que contienen al menos 70% de unidades de halogenuro de vinilo y hasta 30% de las unidades de comonómero. El invento es aplicable también a mezclas de resinas de halogenuro de vinilo en una

29.10.68

358817



proporción principal con una proporción secundaria de otra resina sintética, tal como polietileno clorado, ésteres de poliacrilato y de polimetacrilato, y terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno. Además de la resina de halogenuro de vinilo y el estabilizador, las composiciones pueden contener también plastificantes tales como ftalato de dioctilo, sebacato de dibutilo, fosfato de tricresilo, y fosfato de octilo y difenilo, lubricantes, otros estabilizadores frente a la luz y al calor, tales como aceites epoxidados y alcoholes polivalentes, pigmentos, colorantes, agentes extendedores, disolventes, y otros aditivos para resinas, en las cantidades empleadas normalmente para la finalidad indicada.

Solo una pequeña cantidad del nuevo estabilizador necesita estar presente en las composiciones de resinas de halogenuro de vinilo de este invento. Se ha encontrado que una cantidad tan pequeña como 1% del estabilizador, basado en el peso de la composición, realizará una mejora apreciable en la estabilidad frente al calor y frente a la luz de la composición. Se puede utilizar aproximadamente 10% o más del estabilizador, pero estas cantidades mayores no proporcionan generalmente una mejora adicional de las propiedades de la composición resinosa, y por esta razón no son utilizadas normalmente. Aunque la cantidad del estabilizador que proporcionará estabilidad óptima depende de factores tales como la elección de estabilizador y la elección de resina de halogenuro de vinilo, en la mayor parte de los casos se utiliza 2% a 6% del estabilizador, basado en el peso de la composición de resina de halogenuro de vinilo.



Las composiciones de resinas de halogenuro de vinilo estabilizadas son preparadas generalmente mezclando el estabilizador con la resina de halogenuro de vinilo utilizando rodillos mezcladores para plástico a una temperatura a la que la mezcla es fluida y laminando la composición sobre un laminador de dos rodillos a una temperatura de 149°C a 204°C durante un tiempo suficiente para formar una lámina homogénea. El plastificante y otros aditivos pueden ser incorporados con el estabilizador. Acto seguido, la composición estabilizada puede ser retirada del laminador en la forma de una lámina o película del espesor deseado que puede ser utilizada tal como está o puede ser sometida a un tratamiento de pulido o de estampación en relieve.

La estabilidad frente al calor de estas composiciones estabilizadas fue determinada colocando probetas de 25 x 25 mm., que habían sido cortadas a partir de las láminas producidas, en un horno de aire circulante a 191°C y retirando probetas periódicamente hasta que la degradación estaba completa, tal como se indica por el cambio de color.

El invento es ilustrado adicionalmente por los ejemplos siguientes. En estos ejemplos, todas las partes son partes en peso salvo que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1.- Una mezcla de 2564 partes de tioglicolato de isooctilo, que había sido preparado por la esterificación de ácido tioglicólico con isooctanol, 1548 partes de óxido de dibutilestaño, y 1560 partes de benceno, fué calentada a su temperatura de reflujo (90-95°C) hasta que se hubieron recogido por destilación azeotrópica 109 partes de agua. La mezcla de reacción

28.10.68



fué calentada acto seguido a 90°C/37-58 mm de Hg para eliminar el benceno. El producto fue enfriado y filtrado. El bis-(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño obtenido era un líquido transparente e inodoro. Después de reposar a la temperatura ambiente durante 3 días, este producto contenía una cantidad sustancial de un precipitado cristalino blanco.

Ejemplo 2.- Una muestra recientemente preparada de 180 g de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño, que había sido preparado por el procedimiento del Ejemplo 1, fué mezclada a la temperatura ambiente con 20 g de bis(monoisooctil maleato) de dibutilestaño. La mezcla resultante era una solución transparente que permaneció transparente al reposar a la temperatura ambiente durante varios meses.

Ejemplo 3.- Una muestra recientemente preparada de 180 g de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño, que había sido preparado por el procedimiento del Ejemplo 1, fué mezclada a la temperatura ambiente con 20 g de bis(neodecanoato) de dibutilestaño. La mezcla resultante era una solución transparente que permaneció transparente al reposar a la temperatura ambiente durante varios meses.

Ejemplo 4.- Una muestra recientemente preparada de 180 g de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño, que había sido preparado por el procedimiento del Ejemplo 1, fué mezclada a la temperatura ambiente con 20 g de dipelargonato de dibutilestaño. La mezcla resultante era una solución transparente que permaneció transparente al reposar a la temperatura ambiente durante varios me-



ses.

Ejemplo 5.- Se prepararon composiciones estabilizadas de resina de poli(cloruro de vinilo) por el siguiente procedimiento:

5 A una mezcla de 100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Tenneco 200) y 0,2 partes de ceras lubricantes se añadieron 2 partes de uno cualquiera de los estabilizadores de este invento o de un estabilizador comparativo.

10 El componente de cera lubricante estaba constituido por partes iguales de ácidos grasos de cadena larga sintéticos parcialmente saponificados con calcio (Hoechst GL-3) y un éster de cera montana parcialmente saponificado con calcio (Hoechst OP). Las mezclas fueron amasadas a la temperatura ambiente y acto seguido fueron cargadas en un

15 laminador de dos rodillos, calentado con vapor de agua cuya superficie era mantenida a 171°C. Las mezclas fueron laminadas durante 5 minutos y después fueron retiradas de los rodillos en forma de láminas homogéneas flexibles, de 1,1 mm de espesor. La estabilidad frente al calor de

20 las composiciones fue determinada colocando probetas de 25 x 25 mm, que habían sido cortadas a partir de las láminas producidas en un horno de circulación forzada a 191°C y retirando probetas periódicamente hasta que la

25 degradación estaba completa tal como se indica por el cambio de color. Los resultados obtenidos pueden ser resumidos de la siguiente manera:

358817

28.10.68

Tabla I

Ejemplo Nº	Estabilizador	Tiempo requerido para degradar probetas a 191°C.
5A	Producto del Ejemplo 2 [90% de bis(isooctil tioglicolato) de dibutil-estaño y 10% de bis(monoisooctil maleato) de dibutilestaño]	80 minutos
5B	Estabilizador comparativo [bis(isooctil tioglicolato) de dibutil estaño]	70 minutos
5C	Estabilizador comparativo [90% de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño y 10% de octoato de zinc]	20 minutos.



358817



Ejemplo 6.- Composiciones estabilizadas de resinas de poli(cloruro de vinilo) fueron preparadas por el siguiente procedimiento:

5 A una mezcla de 100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Tenneco 10R), 15 partes de un terpolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (Blendex 401), 4 partes de poliacrilonitrilo (K-120N), 1,35 partes de monorrincioleato de glicerilo, 0,5 partes de estearato de estearilo y 0,001 partes de colorante azul, se añadieron 2 partes de
10 uno cualquiera de los estabilizadores de este invento, o de un estabilizador comparativo. Las mezclas fueron amasadas a la temperatura ambiente, y acto seguido fueron cargadas a un laminador de dos rodillos calentado con vapor de agua cuya superficie de rodillos era mantenida a 171°C.
15 Las mezclas fueron laminadas durante 5 minutos y acto seguido fueron retiradas del laminador en forma de láminas flexibles homogéneas de 1,1 mm de espesor. La estabilidad frente al calor de las composiciones fué determinada por el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. Los resultados
20 obtenidos pueden ser resumidos de la siguiente manera:

358817

Tabla II

Ejemplo Nº	Estabilizador	Tiempo requerido para degradar probetas a 191 ^o C
6 A	Producto del Ejemplo 2	80 minutos
6 B	Producto del Ejemplo 3	80 minutos
6 C	Producto del Ejemplo 4	80 minutos
6 D	Estabilizador comparativo $\sqrt{\text{bis}}$ (isooctil tioglicolato) de di- butilestano	80 minutos
6 E	Estabilizador comparativo $\sqrt{90\%}$ de bis(isooctil tioglicolato) de dibutil estaño y 10% de nonil- fenato de bario	60 minutos



358817



A partir de los datos de las Tablas I y II se observará que las composiciones que contienen los estabilizadores de este invento (Ejemplo núm. 5A, 6A, 6B y 6C) eran al menos tan estables a 191°C como las que contenían en calidad de estabilizador bis-(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño no tratado (Ejemplos números 5B y 6D), mientras que las que contenían los estabilizadores comparativos que contenían 90% de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño y 10% de octoato de zinc o de nonilfenato de calcio (Ejemplos números 5C y 6E) eran apreciablemente menos estables que el bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño no tratado.

Ejemplo 7.- Se preparó una serie de estabilizadores que contenían 90% de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño y 10% de un carboxilato de dibutilestaño. Cuando el carboxilato de dibutilestaño era un líquido, las mezclas fueron preparadas mezclando entre ellos los compuestos de órganoestaño a la temperatura ambiente; cuando el carboxilato de dibutilestaño era un sólido a la temperatura ambiente, las mezclas fueron calentadas a 71-82°C, hasta que se obtuvo una solución transparente, fueron enfriadas, y fueron dejadas reposar a la temperatura ambiente durante 5 días. Los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla III.

358817

28.10.68

Tabla III

Ejemplo número	Carboxilato de dibutil-estano utilizado	Estado físico del carboxilato de dibutil-estano	Aspecto de una muestra 90/10 de bis-(isooctil tioglicolato) de dibutil-estano y de carboxilato de dibutil-estano después de 5 días a la temperatura ambiente.
7A	bis(monopropilmaleato de dibutil-estano)	Líquido	Solución transparente
7B	bis(monioctilmaleato) de dibutil-estano	Líquido	Solución transparente
7C	bis(monioctil-hexadecil maleato) de dibutil-estano	Líquido	Solución transparente
7D	bis(monocetil maleato) de dibutil-estano	Sólido	Solución transparente
7E	bis(monooctil maleato) de dibutil-estano	Líquido	Solución transparente



358817

Tabla III (cont.)

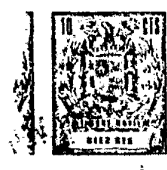
Ejemplo número	Carboxilato de dibutilestano utilizado	Estado físico del carboxilato de dibutilestano	Aspecto de una mezcla 90/10 de bis-(isooctil tioglicolato) de dibutilestano y de carboxilato de dibutilestano después de 5 días a la temperatura ambiente.
7F	Bis(mono-2-etoxi etil maleato) de dibutilestano	Líquido	Solución transparente
7G	Bis(monociclohexil maleato) de dibutilestano	Sólido	Solución transparente
7H	Bis(mono-hexinil maleato) de dibutilestano	Líquido	Solución transparente
7I	Bis(mono-2-hidroxi-5-norbornil maleato) de dibutilestano	Líquido	Solución transparente
7J	Bis(Mono-bencil maleato) de dibutilestano	Líquido	Solución transparente
7K	Bis(neopentanoato) de dibutilestano	Sólido	Solución transparente
7L	Bis-(2-etil hexoato) de dibutilestano	Sólido	Solución transparente

358817



Tabla III (Cont.)

Ejemplo número	Carboxilato de dibutil- estaño utilizado	Estado físico del carboxilato de di- butilestaño	Aspecto de una mezcla 90/10 de bis-(isooctil- tioglicolato) de dibu- tilestaño y de carboxi- lato de dibutilestaño después de 5 días a la temperatura ambiente.
7M	Diestearato de dibutilestaño	Sólido	Solución transparente
7N	Nada	--	Solución que contiene una cantidad sustan- cial de precipitado cristalino blanco.



358817



Después de un almacenamiento de un mes a la temperatura ambiente, cada una de las composiciones 7A-7M era transparente excepto unos pocos cristales pequeños sobre el fondo del recipiente. Cada una de estas composiciones se encontró que era eficaz como estabilizador para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo y para retener su actividad como estabilizador durante un largo período de tiempo.

Los términos y expresiones que se han empleado se utilizan como términos de descripción y no de limitación. En la utilización de dichos términos y expresiones no hay intención de excluir cualesquiera equivalentes de las características mostradas y descritas o de porciones de las mismas; se admite, sin embargo, que son posibles diferentes modificaciones dentro del alcance del invento reivindicado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 5 de Octubre de 1.967, bajo el N° 673.007, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

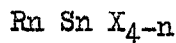
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un perfeccionamiento en un procedimiento

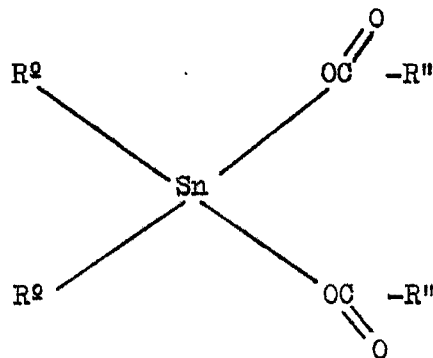
358817



de preparación de composiciones estabilizadoras para resinas de halogenuro de vinilo, que comprende las operaciones de (a) mezclar aproximadamente 60% a 95% en peso de un éster de mercaptoácido de organoestaño que tiene la fórmula estructural



en que R representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en grupos alcohilo, oxialcohilo, arilo, oxiarilo y cicloalcohilo, X representa un éster de un mercaptoácido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, cuyo átomo de azufre está unido al átomo de estaño, y n es un número dentro del margen de 1 a 3; con aproximadamente 5% a 40% en peso de un carboxilato de organoestaño que tiene la fórmula estructural,



en que cada R^2 representa un grupo alcohilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono; cada R'' representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en grupos alcohilo que tiene de 8 a 17 átomos de carbono, grupos alquenilo que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, y el grupo $-CH = CH - C(=O) - R'''$ y R''' representa un miembro seleccionado

358817



del grupo que consiste en grupos alcohilo que tienen de
 1 a 18 átomos de carbono grupos cicloalifáticos, grupos
 alqueno que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, y grupos
 aralcohilo; (b) calentar la mezcla del éster de mercaptoá-
 cido de organoestaño y el carboxilato de organoestaño a
 5 una temperatura dentro del margen de aproximadamente 71
 a 82°C hasta que se obtenga una solución transparente; y
 (c) enfriar finalmente dicha mezcla.

2.- El perfeccionamiento de la reivindicación
 10 1, en que el éster de mercapto-ácido de organoestaño es
 bis (isooctil tioglicolato) de dibutilestaño.

3.- El perfeccionamiento de la reivindicación
 2, en que se añaden aproximadamente 5 partes a 70 partes
 en peso de dicho carboxilato de organoestaño por cada 100
 15 partes en peso de bis (isooctil tioglicolato) de dibutil-
 estaño.

4.- El perfeccionamiento de la reivindicación
 2, en que se añaden aproximadamente 10 a 25 partes en pe-
 so de bis (monoisooctil maleato) de dibutilestaño por ca-
 20 da 100 partes en peso de bis (isooctil tioglicolato) de
 dibutilestaño.

5.- El perfeccionamiento de la reivindicación
 2, en que se añaden aproximadamente 10 a 25 partes en pe-
 so de dipelargonato de dibutilestaño por cada 100 partes
 25 en peso de bis (isooctil tioglicolato) de dibutilestaño.

6.- El perfeccionamiento de la reivindicación
 2, en que se añaden aproximadamente 10 partes a 25 par-
 tes en peso de bis(neodecanoato) de dibutilestaño por ca-
 da 100 partes en peso de bis(isooctil tioglicolato) de di-
 30 butilestaño.

358817



7.- El perfeccionamiento de la reivindicación 2, en que se añaden aproximadamente 10 partes a 25 partes en peso de bis (mono-n-propil maleato) de dibutilestaño por cada 100 partes en peso de bis (isooctil tioglicolato) de dibutilestaño.

8.- Un perfeccionamiento en un procedimiento de preparación de composiciones estabilizadoras para resinas de halogenuro de vinilo.

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

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

Madrid,
P.A.

2 ENE. 1970

358817

30.12.69
MJE/-