

378246

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 185-Sp.

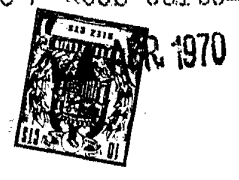
SECRETARIA DE ECONOMIA
COMISION NACIONAL
CLAS. Bol
SUBCLAS. J

378246

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para embeber o envolver un sólido ó líquido en un polimero que contiene grupos carboxilo o carboxilato.



Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Ya es conocido que las macromoléculas solubles en agua, que contienen grupos carboxilo, reaccionan con iones de metales polivalentes a determinados valores de pH. En esta reacción se incrementa el peso molecular de las macromoléculas a causa de que tiene

POOR QUALITY

378246



lugar una reticulación mediante el enlace de las cadenas moleculares lo cual se traduce en una gelificación o floculación. La reacción iónica de los iones de los metales polivalentes con los grupos carboxilo se desarrolla muy rápidamente.

5. También es conocido que los sólidos o líquidos pueden embeberse en forma de pequeñas partículas en compuestos de alto o bajo peso molecular. Tales sólidos o líquidos pueden envolverse mediante dispersión de los mismos, en forma finamente dividida, en un fundido del compuesto de alto ó bajo peso molecular y disminución de la temperatura o mediante mezcla de ellos en una solución del compuesto de alto o bajo peso molecular y eliminación del disolvente.

10. Los polimeros solubles en agua que contienen grupos carboxilo son en general difíciles de fundir. Sus soluciones acuosas son muy viscosas a concentraciones elevadas y el agua solamente puede eliminarse bajo condiciones difíciles, de modo que resulta muy difícil embeber pequeñas partículas de sólidos ó líquidos en tales polimeros conteniendo grupos carboxilo.

15. Ahora, se ha descubierto un procedimiento para embeber o envolver sólidos o líquidos en polimeros que contienen grupos carboxilo o carboxilato, en el que el sólido o líquido que se ha de embeber o envolver se dispersa o disuelve en una solución acuosa del polímero que contiene grupos carboxilo o carboxilato, la dispersión o solución formada se introduce ulteriormente en forma de partículas preformadas en una solución de una sal de aluminio para solidificar las partículas y las partículas solidificadas se recuperan como microgranulados.

20. En la solución de la sal de aluminio, las particu-

25.

30.

378246-4



- Las introducidas desarrollan una envoltura sólida consistente en el producto de reacción de los iones aluminio con los grupos carboxilo o carboxilato que contiene el polímero. Tras la eliminación del agua del interior de las partículas, se
5. observa una contracción de las partículas pero los sólidos ó líquidos permanecen en el interior de las partículas polímeras en forma finamente dividida. Este producto se denomina como microgranulado y consiste en pequeñas partículas de polímero superficial o totalmente reticuladas que encierran un
10. líquido o sólido. Los líquidos o sólidos pueden disolverse también, en un cierto grado, en la fase polímera continua.

El disolvente usado en el presente procedimiento, es decir, para disolver los grupos carboxilo o carboxilato que contiene el polímero y para disolver la sal de aluminio,

15. es en general agua, pero puede emplearse igualmente una mezcla de agua con un alcohol inferior tal como etanol o una cetona tal como acetona.

- Los polímeros solubles en agua que contienen grupos carboxilo o carboxilato (a continuación denominados "polímeros") que son adecuados para el procedimiento de la invención incluyen ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular, naturales o sintéticos, y sus sales, por ejemplo,
20. polisacaridos tal como carboximetilcelulosa, alginatos y pectinas y sus sales de metal alcalino; copolímeros estadísticos o alternantes de anhídrido maléico con etileno, isobutileno,
25. estireno o viniléteres que han sido al menos parcialmente convertidos en la forma que contiene carboxilo o que contiene carboxilato con apertura del grupo de anhídrido carboxílico mediante reacción con agua ó bases tal como un hidróxido de
30. metal alcalino; homopolímeros de ácido acrílico ó ácido meta-

378246⁴

acrílico y sus sales de metal alcalino y los correspondientes copolímeros, por ejemplo, con ésteres del ácido (met)acrílico, amidas del ácido (met)acrílico, estireno. El polímero puede usarse como ácido libre, sal de metal alcalino, sal

5. amónica ó sal amínica o la forma de su álcali. Las carboximetilcelulosas adecuadas para el presente procedimiento tienen preferiblemente un grado de sustitución comprendido entre 0,4 y 1,5 grupos carboxilo por unidad de anhidroglucosa. También pueden emplearse las mezclas de tales polímeros.

10. El peso molecular de los polímeros usados en el proceso de envolvimiento de acuerdo con la invención deberá ser suficientemente alto ya que de otro modo la resistencia mecánica de las partículas o su permeabilidad serían insatisfactorias. Los polímeros que tienen una viscosidad superior a 10 centipoises a 25°C en una solución acuosa al 2% a un pH de 7, son generalmente adecuados. Sin embargo, se prefiere utilizar un polímero que tenga una viscosidad superior a 1.000 centipoises, determinada como antes.

20. La concentración del polímero que contiene grupos carboxilo ó carboxilato en la solución empleada para el presente procedimiento deberá estar comprendida entre 0,05 y 5% en peso, con preferencia entre 0,5 y 3%.

25. Los líquidos ó sólidos que pueden embeberse o envolverse mediante el presente procedimiento son compuestos ó composiciones líquidas o sólidas, inorgánicas u orgánicas, hidrófobas o hidrófilas. Los siguientes constituyen ejemplos del gran número de posibles elecciones:

30. Productos farmacéuticos y agentes protectores de las plantas, alimentos y condimentos (por ejemplo, especias, sustancias aromáticas), tintes (por ejemplo, pigmentos inorgá

nicos u orgánicos, soluciones de tintos), productos químicos, aceites lubricantes, de antifricción u otros aceites, adhesivos, agentes aglutinantes, etc. Igualmente puede embeberse una mezcla de sustancias, por ejemplo, sustancias activas solubles en agua y emulsiones.

5.

Cuando se ha de embeber un compuesto hidrófobo, se prepara primeramente una dispersión ó una emulsión del sólido o líquido seleccionado en la solución del polímero proporcionada para envolverlo, usando los aparatos normales de dispersión o homogeneización. El compuesto también puede envolverse como una solución en un disolvente orgánico inmiscible en agua, cuya solución se dispersa entonces en la solución del polímero. Igualmente, puede embeberse un compuesto soluble en agua mediante el procedimiento según la invención,

10.

cuando se aplica como una emulsión inversa en un disolvente orgánico inmiscible en agua. Alternativamente, la sustancia soluble en agua que ha de embeberse puede disolverse en la solución del polímero e introducirse entonces esta solución, en forma de partículas preformadas, en la solución de la sal de aluminic.

15.

Cuando el agua se evapora ulteriormente de las partículas del microgranulado, el compuesto soluble en agua puede recristalizarse, embebido en el polímero que constituye la fase continua, o una parte del total de la sustancia puede permanecer disuelta en el polímero.

20.

Al embeberse un compuesto soluble en agua, su concentración en la solución que contiene al polímero deberá ser tan alta como sea posible, pudiéndose utilizar una solución hipersaturada que contenga a la sustancia que se ha de embeber en forma disuelta ó dispersa.

25.

Al embeberse un compuesto soluble en agua, su concentración en la solución que contiene al polímero deberá ser tan alta como sea posible, pudiéndose utilizar una solución hipersaturada que contenga a la sustancia que se ha de embeber en forma disuelta ó dispersa.

30.

- 6 -
378246

Mediante elección adecuada del tamaño de cristal del compuesto que ha de embeberse, pueden conseguirse poros en las partículas del microgranulado puesto que algunos cristales salen fuera de la envoltura, los cuales pueden disolverse rápidamente de forma clara.

5.

La solución de la sal de aluminio usada en el presente procedimiento posee con preferencia una concentración del orden de 0,01 a 3, especialmente de 0,05 a 1 mol por litro.

10.

Las sales de aluminio usadas pueden ser, por ejemplo, sulfato de aluminio, alumbre, cloruro de aluminio, cloruro básico de aluminio ó nitrato de aluminio o sales amónicas de ácidos orgánicos, tales como acetato de aluminio, acetato básico de aluminio. La dispersión, la emulsión ó la solución del compuesto que ha de embeberse ó envolverse en la

15.

solución de polímero, se introduce ahora en forma de partículas en la solución de la sal de aluminio, mezclándose completamente mediante métodos conocidos (agitadores, bombas de circulación, etc.). La dispersión, emulsión ó solución anteriores puede también inyectarse en la solución de la sal de aluminio y el chorro que entra en la solución se subdivide en

20.

pequeñas partículas, muy compactas, mediante flujo turbulento ó por acción mecánica. De acuerdo con una versión preferida, la dispersión, emulsión ó solución del compuesto que ha de envolverse en la solución del polímero, se pulveriza primeramente en aire por medio de una tobera de uno o dos compuestos, con el fin de obtener las partículas preformadas que poseen un diámetro bien definido, las cuales se introducen entonces en la superficie de la solución de la sal de aluminio con agitación.

25.

30.

378246



1970

- Al pulverizar sobre la superficie de la solución de la sal de aluminio, deberán tomarse las debidas precauciones para elegir la distancia óptima entre la salida de la tobera y la superficie de la solución de la sal de aluminio en la cual se forman partículas esféricas. Si la distancia es demasiado pequeña, se forman grandes gotas, y a veces coherentes, que tras contacto con la superficie de la solución de la sal de aluminio se desintegran parcialmente de tal forma que la gama de tamaños de partícula llega a ser demasiado amplia.
- 5.
10. Si la distancia es demasiado grande, las partículas no son esféricas sino distorsionadas.

- El tamaño de las partículas primarias no solamente depende de la viscosidad de la solución o dispersión, sino también del diámetro de las toberas y de la presión en la cual se impulsa la solución ó dispersión a través de las toberas. Para un diámetro de tobera determinado, el tamaño de la partícula primaria disminuye cuando se incrementa la presión de pulverización.
- 15.

- La reacción entre el polímero que contiene grupos carboxilo ó carboxilato y los iones aluminio para formar una envoltura sólida alrededor de las partículas, se desarrolla generalmente a una pH del orden de 2 a 10. Esta gama depende, en un cierto grado, del polímero usado, pudiéndose desviar ligeramente de la misma. Sin embargo, esta gama puede determinarse rápidamente experimentalmente en cada caso individual. La reacción es más fuerte y más completa a un pH comprendido entre 4 y 7. Esta gama se aplica prácticamente a cualquier polímero que pueda utilizarse en esta memoria. La formación de las envolturas alrededor de las partículas puede tener lugar, en principio, a una temperatura del orden de 0 a
- 20.
- 25.
- 30.

378246



100°C, pero la temperatura generalmente emp ⁴ comprendida entre 15 y 50°C.

5. Puesto que la formación de la envoltura sólida tiene lugar muy rápidamente, las partículas de microgranulado pueden eliminarse inmediatamente después de la introducción en la solución de aluminio, por ejemplo, por filtración o por centrifugación. Las envolturas de las partículas son tan firmes que puede efectuarse sin peligro un procesamiento ulterior, tal como se describe a continuación, bajo condiciones industriales.

10. Después de la eliminación de la sal de aluminio, las partículas de microgranulado que contienen encerrado al sólido o líquido pueden lavarse y secarse. Convenientemente, las mismas se mantienen en movimiento, por ejemplo, por vibración o en un lecho fluidificado. La temperatura de secado es
15. generalmente del orden de 30 a 120°C y deberán considerarse las propiedades del sólido ó líquido envuelto (punto de ebullición, punto de fusión, descomposición). Las partículas pierden muy rápidamente agua y cualquier disolvente presente
20. de la capa de envoltura así como del interior, mientras que los líquidos embebidos que constituyen el núcleo son sustancialmente retenidos. El tamaño de partícula se reduce de acuerdo con la cantidad de agua perdida.

25. Por consiguiente, el tamaño y forma de las partículas de microgranulado depende principalmente de la manera en la cual se introducen las partículas en la solución de sal de aluminio, de la relación del polímero envolvente al compuesto embebido (es difícil conseguir una relación inferior al 1% del polímero envolvente al compuesto embebido) y de la
30. concentración del compuesto a envolver en la dispersión, emul

376246

376246



- sión o solución usada que contiene al polímero envolvente. El tamaño de la partícula de microgranulado que puede obtenerse está comprendido entre 50 μ y varios mm, especialmente entre 50 μ y 3 mm. El tamaño de las partículas embebidas
5. depende de la forma en la que se distribuyen los compuestos en la solución del polímero. Por ejemplo, los tamaños de partícula de orden de 1 μ pueden obtenerse muy fácilmente. A medida que el agua se evapora de las cápsulas de microgranulado, los compuestos solubles en agua presentes en el interior cristalizan en general en una forma muy finamente dividida.
- 10.

- Las partículas húmedas de microgranulado extraídas de la solución de sal de aluminio, así como las partículas de microgranulado, pueden cubrirse con una envoltura adicional ó revestimiento, por ejemplo, de parafina, azúcar ó polvo, etc., y emplearse en esta forma.
- 15.

- En principio, tiene lugar una reacción de reticulación entre otros iones de metales polivalentes y los polímeros solubles en agua que contienen grupos carboxilo ó carboxilato, pero tales productos son menos adecuados para las partículas envolventes en el presente procedimiento. O bien las envolturas son demasiado voluminosas ó demasiado excesivas en la naturaleza de geles ó bien las condiciones de reacción son menos ventajosas, por ejemplo, la reacción solamente puede tener lugar dentro de un margen de pH estrecho ó los iones metálicos pueden solamente reaccionar a una concentración muy alta.
- 20.
- 25.

- Los iones aluminio son incluso mucho más efectivos que otros iones de metales trivalentes y especialmente más que los iones de metales bivalentes, de modo que puede
- 30.



- utilizarse la solución de sal de aluminio de baja concentración. Además, la actividad sobresaliente de las sales de aluminio se refleja en una baja relación molar de aluminio a grupos carboxilo o carboxilato para la formación efectiva de envolturas sólidas. Las partículas de microgranulado producidas por el proceso según la invención no contienen sal de aluminio en su interior, de tal modo que el presente proceso puede usarse también para embeber compuestos que sean sensibles al aluminio.
- 5.
10. Si las partículas de microgranulado contienen líquidos, éstos pueden liberarse mediante acción mecánica, tal como compresión, ó por incremento en presión debido a un cambio en la temperatura.
15. El polímero que constituye las paredes de las partículas de microgranulado así como la fase continua en el interior, puede redisolverse en un medio ácido o alcalino, es decir, fuera de la gama de pH de 2 a 10 aproximadamente. Como mínimo, la permeabilidad de la pared puede influenciarse por el cambio en el pH, es decir, el contenido de las partículas puede liberarse también por medios químicos. Esta liberación controlada de compuestos embebidos es de gran interés para aplicación farmacológica. El efecto de retención que puede conseguirse de este modo, es decir, la lenta liberación controlada de compuestos activos embebidos, es igualmente de gran importancia en el campo de la protección de plantas.
- 20.
25. La posibilidad de disolver los revestimientos ó la fase continua ó de hacerlos permeables, depende también de la naturaleza del polímero (por ejemplo, unidades monómeras hidrófobas, contenido en grupos carboxilo ó carboxilato, etc.) y de su peso molecular. En general, los bajos contenidos en grupos car-
- 30.



378246

boxilo ó carboxilato y elevados pesos moleculares proporcionan partículas más resistentes.

EJEMPLO 1

5. 25 partes de aceite de polibuteno (viscosidad 60 cP) se emulsionan en 70 partes de una solución al 1% de una sal sódica de una carboximetilcelulosa que posee un grado de sustitución de 0,7 a 0,85 grupos carboxilo por unidad de anhidroglucosa (tamaño de las gotas de 10 a 30 μ). Una solución al 1% de carboximetilcelulosa sódica tiene una viscosidad de 2.000 cP a 25°C. Usando una tobera de diámetro interno 0,2 mm a una presión de expulsión de 2 atmósferas de sobrepresión, esta emulsión se atomiza en 200 partes de una solución 0,1 molar de sulfato de aluminio que ha sido completamente mezclada mediante un agitador, situándose la salida de la tobera a 15 cm por encima de la superficie de la solución de sulfato de aluminio. Las gotitas sumergidas en la solución de sulfato de aluminio se recubren inmediatamente con una envoltura sólida. Se forman partículas esféricas que tienen un diámetro de 2 mm aproximadamente; las mismas pueden eliminarse de la solución de aluminio en un espacio comprendido entre 1/2 a 2 minutos después de su formación, lavarse con agua y secarse a 30°C en un lecho fluidificado. Después de secar, se obtienen 26 partes de esferas colables que poseen un diámetro promedio de 1,2 mm.

25. EJEMPLO 2

30. 25 partes de aceite de polibuteno (viscosidad 60 cP) se emulsionan en 70 partes de una solución al 1,3% de alginato sódico que tiene una viscosidad de 6.000 cP aproximadamente, a 20°C. La emulsión posee un tamaño de gotitas de 10 a 30 μ . Usando una tobera (diámetro interno 0,2 mm, presión



- de expulsión 4 atmosferas de sobrepresión), esta emulsión se gotea en 200 partes de una solución 0,1 molar de sulfato de aluminio la cual se mezcla con un agitador (altura de caída de las gotitas 20 cm). Las gotitas sumergidas en la solución
5. endurecen inmediatamente sobre la superficie. Se eliminan las pequeñas partículas esféricas, se lavan con agua y se secan en una corriente de aire a 30-35°C. Se obtienen 27 partes de partículas esféricas ligeramente aplanadas que tienen un diámetro de 0,5 mm aproximadamente. Tras la rotura de las
10. partículas, se encontró que las gotitas de aceite estaban embebidas en la masa de carboximetilcelulosa.

EJEMPLO 3

- a) 0,5 partes de ácido acetilsalicílico, de tamaño de partícula 300 a 400 μ , se dispersan en 45 partes de una solución al 1% de carboximetilcelulosa sódica, como en el ejemplo
15. 1. Usando una tobera de diámetro interno 1 mm, se gotea la dispersión a una presión de 1 atmósfera de sobrepresión en 200 partes de una solución 0,1 molar de sulfato de aluminio, la cual se agita. Las partículas esféricas sumergidas en la
20. solución se recubren inmediatamente con una envoltura sólida. Después de 4 minutos en la solución, se separan las partículas esféricas, se lavan con agua y se secan en una corriente de aire a 35°C. Se obtiene 1 parte de un granulado colable que tiene un diámetro promedio de partícula de 1,5 mm.
25. b) En otro experimento, se dispersó y goteó en la solución de aluminio la misma cantidad de ácido acetilsalicílico, pero con un tamaño de partícula de 50 a 100 μ , usando una tobera de diámetro interno 0,3 mm a una presión de 3 atmosferas de sobrepresión (distancia de la tobera a partir de la solución 15 cm). Después del secado se obtuvo la misma canti-
- 30.

578246



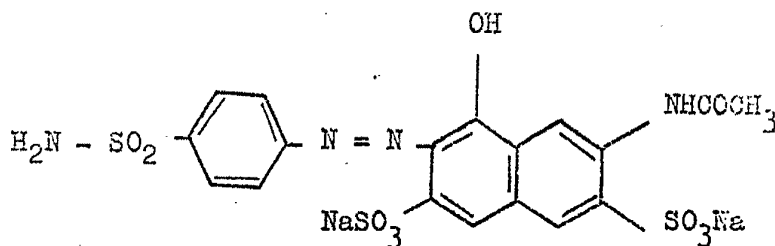
dad de granulado. Este tenía un tamaño de partícula de 0,5 a 0,7 mm.

5. Mientras en el experimento a) los cristales de ácido acetilsalicílico se proyectaban desde la superficie de las partículas, los granulados del experimento b) poseían una superficie prácticamente cerrada en el interior de la cual los cristales se encontraban individualmente embebidos.

EJEMPLO 4

a) 0,5 partes del compuesto:

10.



15.

se disolvieron en 40 partes de carboximetilcelulosa sódica al 1%, como en el ejemplo 1, la cual tenía un pH de 7 a 7,5. La solución se goteó en una solución agitada 0,1 molar de sulfato de aluminio (altura de caída 10 cm) desde una tobera de diámetro interno 0,25 mm a una presión de 4 atmósferas de sobrepresión. Las partículas primarias (diámetro 0,8 mm aproximadamente) se filtraron, se lavaron con agua y se secaron en una corriente de aire a 30-35°C. 0,96 partes de granulado (diámetro 0,3-0,5 mm) cuyas partículas poseían cristales diminutos embebidos en el interior.

20.

b) 40 partes de una solución al 1,3% de alginato sódico (el mismo compuesto del ejemplo 2), se utilizaron en lugar de una solución de carboximetilcelulosa. Se obtuvo un granulado colable que tenía un tamaño promedio de partícula de 0,3 a 0,5 mm, bajo las mismas condiciones que en 4a.

25.

30.



EJEMPLO 5

378246

5. 0,7 partes de copolímero de estireno-anhídrido maléico (viscosidad en dimetilformamida 4,6) se agitaron en 69 partes de agua a 30°C. Se añadió en porciones una solución al 10% de hidróxido sódico, con agitación, en tal cantidad que se obtuvo una solución clara de pH 7. Se dispersaron 25 partes de aceite de polibuteno (viscosidad 60 cP) en esta solución a 20°C con el fin de obtener una emulsión que tenía un tamaño de partícula comprendida entre 10 y 50 μ .
10. La emulsión se introdujo a una presión de 2 atmósferas de sobrepresión en 220 partes de una solución 0,15 molar de sulfato de aluminio a través de una tobera (diámetro interno 0,2 mm). Las partículas esféricas sumergidas se revistieron inmediatamente con una envoltura sólida. Fué suficiente dejarlas en la solución de 30 a 60 segundos. Las partículas se lavaron y secaron a 35°C (corriente de aire).
15. Se obtuvieron 27 partes de partículas esféricas que tenían un tamaño promedio de partícula de 1,4 mm.

EJEMPLO 6

20. 1,05 partes de un copolímero de 80 partes de ácido metacrílico y 20 partes de metacrilato de metilo (viscosidad intrínseca en dimetilformamida 2,5) se agitaron en 68 partes de agua, y se añadió una solución al 10% de hidróxido sódico a 35-40°C, hasta que se obtuvo una solución viscosa (pH 8).
25. Se emulsionaron 25 partes de aceite de polibuteno (viscosidad 60 cP) en esta solución a 20°C (tamaño de partícula 5 a 30 μ). Esta emulsión se inyectó a través de una tobera (diámetro interno 0,25 mm, presión de expulsión 4 atmósferas de sobrepresión) en 150 partes de una solución 0,15 molar de sulfato de aluminio en agitación. Las partículas esféricas
- 30.



378246

que se revistieron rápidamente con una capa sólida se procesaron del modo usual. Se obtuvieron 28 partes de partículas esféricas colables que tenían un tamaño promedio de partícula de 0,6 mm.

5. EJEMPLO 7

El procedimiento fué el mismo que en el ejemplo 1, pero usando 70 partes de una solución al 4% de una sal sódica de carboximetilcelulosa. La carboximetilcelulosa sódica tenía un grado de sustitución de 0,65 a 0,75 grupos carboxilato por unidad de anhidroglucosa, siendo la viscosidad de una solución al 2%, medida de acuerdo con Hopler a 20°C, de 30 cP. Después de idéntico método de procesamiento, se obtuvieron 30 partes de partículas esféricas colables que tenían un diámetro promedio de 1,3 mm.

15.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha de 5 de abril de 1969, nº P 19 17 738.9, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye

20.

la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para embeber o envolver un sólido ó líquido en un polímero que contiene grupos carboxilo ó carboxilato; caracterizándose por lo siguiente:

25.



- 1.- Procedimiento para embeber o envolver un sólido ó líquido en un polímero que contiene grupos carboxilo ó carboxilato, caracterizado porque comprende dispersar o disolver un sólido o un líquido en una solución acuosa de un polímero que contiene grupos carboxilo ó carboxilato; distribuir la dispersión o solución resultante en una solución acuosa de una sal de aluminio en forma de pequeñas partículas esféricas; solidificar dichas partículas y eliminar dichas partículas solidificadas como un microgranulado.
- 5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha dispersión o solución se distribuye en la solución de sal de aluminio mediante pulverización, en la superficie de la solución de sal de aluminio.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como polímero se emplea carboximetilcelulosa o alginatos.
20. 4.- Procedimiento para embeber o envolver un sólido o líquido en un polímero que contiene grupos carboxilo o carboxilato; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

4 ABR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Por el Firmado: F. Hernández Rala