

404894

404894

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE No. 24093/(1)-SPAIN.
=====

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS
ELASTOMERICOS DE POLIURETANO.

=====

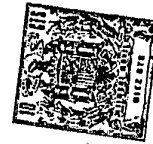
Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Int. Cl.:	C08G
-----------	------

Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento para la preparación de polímeros elastoméricos de poliuretano.

De acuerdo con la invención se proporciona un
5. procedimiento para la preparación de polímeros elastoméricos



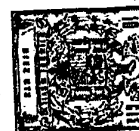
ricos de poliuretano, que comprende hacer reaccionar conjuntamente un compuesto polihidroxi sustancialmente lineal con un peso molecular superior a 800 y un exceso de isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, para formar un prepolímero terminado en isocianato, mezclar el prepolímero con un diol de bajo peso molecular, diamina o hidroxiamina, y continuar la reacción hasta obtener un producto sólido.

El isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo se conoce también como diisocianato de isoforona y esta última nomenclatura se utilizará a continuación en esta memoria por conveniencia.

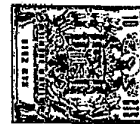
Mediante el término "diol de bajo peso molecular" se quiere dar a entender un compuesto que tiene dos grupos hidroxilo alifáticamente enlazados o alicíclicamente enlazados, con un peso molecular de como máximo 250.

Como ejemplos de compuestos polihidroxi que tienen un peso molecular superior a 800, pueden mencionarse las poliésteramidas, los polietertioésteres y los poliacetales pero se prefiere el uso de un poliéster o de un poliéter. Estos polímeros deberán ser preferiblemente lineales pero pueden ser ligeramente ramificados y deberán ser líquidos o tener un punto de fusión no superior a 60°C.

Como ejemplos de poliésteres que pueden ser utilizados, pueden mencionarse los polímeros y copolímeros de óxidos cíclicos, por ejemplo, óxidos de 1,2-alkileno, tales como óxido de etileno, epiclorigidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de



- 2,3-butileno, oxociclobutano y oxociclobutanos sustituidos y tetrahidrofurano. Pueden mencionarse también los poliéteres tales como los preparados, por ejemplo, mediante la polimerización de un óxido de alquileo en presencia de un catalizador básico y agua, glicol o una monoamina primaria. Pueden emplearse mezclas de dichos poliéteres. Los poliéteres preferidos son polipropilenglicol y politetrahidrofurano.
5. Como ejemplos de poliéter-tioéteres que pueden ser utilizados, se mencionan los productos de la autocondensación de tioglicoles, tales como tiodiglicol o de la condensación de tioglicoles con glicoles.
10. Los poliésteres que pueden ser empleados, pueden prepararse mediante técnicas convencionales a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y de alcoholes dihidricos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico y mezclas de los anteriores. Pueden emplearse también pequeñas proporciones, de hasta 20 moles % de ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico. Los alcoholes dihidricos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-, 1,3-, 2,3- y 1,4-butilenglicoles, neopentilglicol, pentametilenglicol y hexametilenglicol y mezclas de los anteriores. Igualmente, pueden emplearse proporciones pequeñas de polioles que contienen más de dos grupos hidroxilo, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol. El índice de acidez del poliéster empleado deberá ser inferior a 6,0 y preferiblemente inferior a 3. Los poliésteres preferidos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- tienen puntos de fusión inferiores a 60°C y se derivan de glicoles que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y de ácidos dicarboxílicos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Son particularmente apropiados los poliésteres de peso molecular comprendido entre 1.000 y 2.500 derivados de dichos ácidos dicarboxílicos, en especial ácido adípico, y de un glicol o mezcla de glicoles. Los poliésteres obtenidos mediante la polimerización de lactonas cíclicas o mezclas de lactonas cíclicas, tal como ϵ -caprolactona y sus derivados alquil-sustituidos, son también apropiados.
- 5.
- 10.

- Como ejemplos de poliacetales que pueden emplearse se mencionan los productos de reacción de aldehidos, tales como formaldehído, acetaldehído y butiraldehído, con alcoholes dihidricos tales como propilenglicol, butilenglicol y dietilenglicol.
- 15.

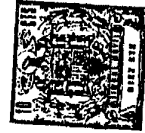
- El diol de bajo peso molecular, la diamina o la hidroxiamina, empleados en la segunda etapa del nuevo procedimiento, es con preferencia un diol que es capaz de reaccionar con difenilmetano-4,4'-diisocianato como el único reactante, para formar un polímero cristalino de punto de fusión de 150°C como mínimo. Ejemplos preferidos de tales dioles son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(β -hidroxietoxi)benceno y 1,6-ciclohexanodiol.
- 20.
- 25.

La primera etapa del procedimiento, es decir, la formación del prepolímero, puede efectuarse a una temperatura de 60 a 130°C, preferiblemente de 90 a 110°C.

- La segunda etapa, en la cual se hace reaccionar el prepolímero con el diol de bajo peso molecular, puede
- 30.

404894

- 5 -



realizarse a una temperatura de 60 a 220°C, preferiblemente de 80 a 200°C.

5. Pueden añadirse pequeñas cantidades de uno o más compuestos del tipo conocido por ser eficaz en la estabilización de polímeros contra la luz o contra la decoloración o degradación oxidativa o térmica, tales como compuestos fenólicos alquil-sustituidos. Si se desea, pueden añadirse cargas y pigmentos. Para reducir al mínimo la interferencia con la reacción formadora del polímero del isocianato, estos aditivos deberán estar secos.
- 10.

15. No es necesario que el prepolímero se haga reaccionar con el diol de bajo peso molecular tan pronto como ha sido obtenido por la reacción entre el compuesto polihidroxi y el diisocianato de isoforona. El prepolímero es estable en ausencia de humedad y puede prepararse y almacenarse para utilizarse hasta que sea necesario para su ulterior etapa de reacción. Si se desea, puede añadirse un estabilizador del prepolímero para mejorar adicionalmente la estabilidad. Aditivos típicos son cloruro de hidrógeno, cloruros de ácidos carboxílicos, tal como cloruro de benzoilo, ácidos de Lewis tal como trifluoruro de boro y ácidos fuertes tal como ácido sulfúrico o haluros de ácidos fuertes tal como tricloruro de fósforo.
- 20.

25. La reacción entre el prepolímero y el diol de bajo peso molecular puede efectuarse de forma continua.

30. Por ejemplo, el prepolímero y el diol de bajo peso molecular, presentados a una temperatura de reacción apropiada, pueden alimentarse independientemente a una cámara de mezclado calentada que contiene un dispo-



- sitivo para mezclar los dos reactantes, y construida de tal modo que la mezcla líquida salga sobre o en el interior de un receptáculo calentado adicional tal como una cinta en movimiento que pasa sobre un plato calentado a la temperatura requerida. Después de un corto tiempo, la mezcla solidifica y puede someterse a una etapa de calentamiento final en forma de una lámina o, si se desea, puede romperse en tiras o gránulos antes del calentamiento. Pueden añadirse con el diol de bajo peso molecular, en caso necesario, catalizadores convencionales para las reacciones de isocianatos, tales como bases orgánicas e inorgánicas y compuestos organometálicos, para acelerar la velocidad de solidificación de la mezcla de reacción.
5. Cualquier etapa final de calentamiento se realiza preferiblemente en ausencia de oxígeno y de humedad, por ejemplo, en un recipiente cerrado, bajo un manto de nitrógeno o en un horno de vacío.
10. La proporción del compuesto polihidroxi y el isocianato, empleados para formar los prepolímeros, deberá ser tal que existan de 1,1 a 8,0 grupos isocianato por cada grupo hidroxilo, con preferencia de 3 a 6 grupos isocianato. La proporción de grupos isocianato en el prepolímero, la cual puede determinarse mediante cualquier método convencional, a los grupos hidroxilo en el diol, es de 0,9:1 a 1,1:1. En los casos en los cuales exista un exceso de grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo, los productos son generalmente insolubles en disolventes pero, en otros casos, el producto es soluble en disolventes. Los productos inso-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

404894

- 7 -



lubles en disolventes pueden hacerse solubles en general mediante una elaboración mecánica, normalmente a temperaturas elevadas. Dichos procesos pueden efectuarse en molinos de caucho, mezcladores de paletas sigmoides, extruders, etc.

5.

Los productos sólidos obtenidos mediante el procedimiento de la invención, tanto si son solubles o no en los disolventes, son termoplásticos y adecuados para la producción de artículos elastoméricos moldeados mediante moldeo por compresión, extrusión, calandrado y otros métodos comunmente empleados para el moldeo de materiales termoplásticos. Con el fin de obtener las propiedades máximas se prefiere normalmente calentar el artículo moldeado final a una temperatura de hasta 120°C durante un periodo de tiempo de hasta 24 horas aproximadamente después del moldeo.

10.

15.

Los elastómeros sólidos que son solubles en disolventes orgánicos, tales como los que se emplean convencionalmente en la preparación y empleo de productos de poliuretano, pueden disolverse por cualquier medio convencional, tal como un molino de caucho, un mezclador de paletas sigmoides, etc. Los disolventes adecuados son inertes con respecto a los grupos isocianato e hidroxilo e incluyen ésteres, cetonas, hidrocarburos, hidrocarburos clorados y los disolventes apróticos más fuertemente polares. Como ejemplos de tales disolventes, pueden mencionarse acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de 2-etoxietilo, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, 4-metoxi-4-metilpentan-2-ona, ciclohexanona, tolueno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida,

20.

25.

30.



tetrahidrofurano y dimetilsulfóxido.

- Los elastómeros de poliuretano preparados de acuerdo con el proceso de esta invención encuentran también aplicación como revestimientos flexibles para una amplia variedad de sustratos, incluyendo textiles de punto, tejidos o afieltrados de materiales naturales, artificiales o sintéticos, caucho, papel, madera, cuero, metales, vidrio, plásticos tales como cloruro de polivinilo y materiales de poliuretano tales como espumas flexibles y rígidas. Igualmente pueden emplearse como adhesivos en la laminación de materiales laminados, por ejemplo, textiles de punto, tejidos o afieltrados, espumas flexibles preparadas a partir de cloruro de polivinilo o poliuretanos y películas plásticas.
5. Para las aplicaciones anteriormente mencionadas, el elastómero, bien en forma sólida o bien en solución en un disolvente o mezclas de disolventes que sean inertes con respecto a los grupos isocianato, puede aplicarse sin añadir un agente de curado pero normalmente se mezclará con un poliisocianato orgánico, aplicándose a los sustratos mediante cualquier método convencional, siendo curados los revestimientos así obtenidos a una temperatura adecuada que puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y 180°C. Los poliisocianatos orgánicos que pueden ser usados para el curado, incluyen diisocianatos alifáticos tales como hexametilendiisocianato, diisocianatos aromáticos tales como toli-
10. len-2,4-diisocianato, toli-
15. len-2,6-diisocianato, difenil-
20. metano-4,4'-diisocianato, 3-metildifenilmetano-4,4'-di-
25. isocianato, m- y p-fenilendiisocianato, clorofenilen-2,4-
30.

404894

- 9 -



5. diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, naftilen-1,4-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, difeniléter-diisocianatos, y los diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona, dicitclohexilmetano-diisocianato y metilciclohexil-diisocianatos y mezclas de estos diisocianatos.

10. Es preferible el empleo de poliisocianatos que contengan más de dos grupos isocianato por molécula. Ejemplos típicos de tales poliisocianatos, incluyen los productos de reacción de un exceso de un diisocianato orgánico con un alcohol trihídrico o una mezcla de alcoholes dihídricos y trihídricos y polímeros de isocianurato que contienen grupos isocianato de diisocianatos y poliisocianatos, así como trisocianatos aromáticos tales como
15. 2,4,4'-trisocianatodifeniléter y 2,4,6-trisocianatotolueno. La proporción de poliisocianato empleada para el curado, es convenientemente del 8 al 25 % en peso, aproximadamente, del elastómero de poliuretano, pero pueden emplearse si se desea cantidades fuera de esta gama. Cuando se utilizan diisocianatos o poliisocianatos,
20. las temperaturas de curado deberán estar comprendidas preferiblemente entre la temperatura ambiente y 100°C. Pueden utilizarse también los generadores de isocianatos, tales como los aductos de poliisocianatos con fenoles,
25. en cuyo caso las temperaturas de curado están comprendidas entre 70 y 180°C.

30. Los elastómeros de poliuretano, cuando se disuelven en un disolvente orgánico inerte adecuado, pueden convertirse también, con preferencia después de la adición de más poliisocianato, en filamentos elastoméri-



- cos mediante métodos convencionales de hilatura en húme-
do o en seco. El disolvente orgánico inerte puede sepa-
rarse, por ejemplo, mediante hilatura en un disolvente
que sea miscible con el disolvente orgánico inerte pero
5. que no sea un disolvente para el polímero, o mediante pa-
so de una corriente de gas caliente, tal como aire, por
encima del filamento después de la hilatura.

- Los productos elastoméricos curados poseen una
excelente solidez al calor, al lavado y a los disolven-
tes.
10.

- El empleo de diisocianato de isoforona en la
preparación de los elastómeros, proporciona productos que
tienen una superior retención del color en comparación con
los elastómeros preparados a partir de isocianatos aromá-
ticos, por ejemplo, tolilendíisocianato. En el caso de
15. que el poliisocianato usado para el curado sea también
alifático, entonces se mejoran aún más las propiedades de
retención del color del producto curado.

- Otra ventaja derivada del empleo del diisociana-
to de isoforona en el presente procedimiento, consiste en
20. que, en contrapartida con otros diisocianatos alifáticos,
los productos en solución están libres de los inconvenien-
tes del comportamiento reológico desusual tal como la
tixotropía.

- La invención se ilustra, pero no se limita, por
los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y por-
centajes se expresan en peso.
25.

EJEMPLO 1

- Se agita a 100°C bajo una atmósfera de nitróge-
no, una mezcla de 720 partes de un adipato de polietileno
30.

404894

- 11 -



con índices de hidroxilo y acidez de 57,3 y 1,1 mg KOH/g respectivamente. Después de 3 horas, el contenido en isocianato del producto es de 9,0 %.

5. Se añaden, en porciones, 500 partes de este prepolímero a 49,2 partes de 1,4-butanodiol calentándose a una temperatura de 80 a 180-200°C. Después de 1 hora a esta temperatura, el elastómero resultante se enfría y se disuelve en acetato de etilo para dar una solución clara e incolora con un contenido en sólidos del 35 % y una viscosidad de 6,8 poises a 25°C.

10. A una porción de esta solución se añade un 20 % (basado en el contenido en sólidos de la solución) de un poliisocianato (preparado como se indica más abajo) y la mezcla resultante se funde y se deja curar para dar una película de 0,2 mm de espesor.

15. La película curada tiene las siguientes propiedades:

	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	580
	Alargamiento a la rotura (%)	450
20.	Deformación remanente (%)	60
	Módulo (100 %)	90
	(300 %)	197
	Fración soluble en metiletilcetona (%)	14,5
	Vida en vapor de agua (horas)	96-100

25. Las propiedades de retención del color de la película son superiores a las de una película preparada, en forma similar, a partir de un elastómero basado en to-lilendiisocianato. En el caso de que el poliisocianato empleado para curar el elastómero sea alifático, por ejemplo, el poliisocianato de biuret obtenido por reacción de
- 30.



hexametildiisocianato con agua, o preferiblemente, diisocianato de isoforona, entonces las propiedades de retención del color de la película curada son aún más superiores.

5. El poliisocianato usado para curar la solución elastómera de poliuretano, como antes se ha descrito, se obtiene en la forma siguiente:

- Se agitan y calientan a 76-78°C, bajo una atmósfera inerte, 1.345 partes de una mezcla de 80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-tolilendiisocianato y 487 partes de acetato de etilo, y se añade, durante 2 horas y 3/4, una mezcla de 158 partes de glicerol y 146 partes de dietilenglicol, manteniendo la temperatura dentro de la gama indicada mediante enfriamiento o calentamiento según sea necesario. La mezcla se calienta a 76-78°C durante 75 minutos más, enfriándose a continuación. El producto tiene un contenido en isocianato del 14 % aproximadamente.

EJEMPLO 2

- Si en el ejemplo 1 se reemplaza el agente de curado de poliisocianato por una cantidad equivalente del poliisocianato preparado haciendo reaccionar diisocianato de isoforona con trimetilolpropano y dietilenglicol, o preparado mediante reacción de trimetilolpropano con hexametildiisocianato, se obtienen películas curadas que poseen propiedades físicas similares y una retención del color muy buena.

EJEMPLO 3

- Se calientan a 130°C, 500 partes del prepolímero del ejemplo 1 y se agitan con 49,2 partes de 1,4-butanodiol hasta que la elevada viscosidad hace imposible



- la agitación. La mezcla se calienta entonces a 130°C hasta que el análisis indica que se ha completado la reacción del isocianato. El elastómero resultante se disuelve en acetato de etilo para dar una solución clara e incolora cuyo contenido en sólidos es del 45 % aproximadamente y su viscosidad a 25°C es de 350 poises.
- 5.

- Las propiedades de retención del color de las películas preparadas mediante curado de este elastómero con los poliisocianatos indicados en el ejemplo 1, son similares a las propiedades de las películas del ejemplo 1.
- 10.

EJEMPLO 4

- Se calientan a 130°C, 500 partes del prepolímero del ejemplo 1 y se agitan con 47 partes de 1,4-butanodiol hasta que la elevada viscosidad hace imposible la agitación. La reacción se continúa mediante calentamiento a 130°C durante 10 horas más. El elastómero resultante se pasa entonces a través de un extruders a 180-190°C y el extrudato se disuelve en acetato de etilo para formar una solución cuyo contenido en sólidos es del 35 % y su viscosidad, a 25°C, de 55 poises.
- 15.
- 20.

- Las propiedades de retención del color de las películas preparadas mediante el empleo de este elastómero con los poliisocianatos indicados en el ejemplo 1, son similares a las propiedades de las películas del ejemplo 1.
- 25.

EJEMPLOS 5-12

- Se preparan prepolímeros haciendo reaccionar los poliésteres y poliéteres indicados en la siguiente Tabla 1 con diisocianato de isoforona, a 100°C, durante 3 horas, en una atmósfera de nitrógeno. Los prepolímeros
- 30.



así formados se mezclan y agitan a 180-190°C con los glicoles especificados hasta que el análisis demuestra que la reacción se ha completado sustancialmente. Se obtienen productos elásticos tenaces solubles en dimetil-

5. formamida. Estos productos poseen unas excelentes propiedades de retención del color. Cuando se desea mejorar la resistencia a los disolventes de los productos, en especial de aquellos productos en los cuales el componente glicólico constituye una baja proporción de los reactivos empleados para formar el producto, esto puede realizarse mediante un curado con los poliisocianatos del ejemplo 1, obteniéndose de nuevo buenas propiedades de retención del color en los productos derivados.

Ejemplo No.	5	6	7	7	8	9	10	11	12
Poliéster A	500	500	-	-	-	-	-	-	-
Poliéster B	-	-	500	500	-	-	-	-	-
Poliéster C	-	-	-	-	500	-	-	-	-
Poliéster A	-	-	-	-	-	500	500	-	-
Poliéster B	-	-	-	-	-	-	-	500	500
Diisocianato de isoforona	220	110	220	220	220	220	330	330	440
1,4-butanodiol	67,5	33,75	67,5	-	67,5	67,5	112,5	112,5	157,5
Diethylenglicol	-	-	-	78	-	-	-	-	-

Poliéster A es adipato de polihexametileno de peso molecular 1000 aprox.

Poliéster B " " " " " " " 2000 "

Poliéster C es adipato de politetrametileno de peso molecular 2000 aprox.

Poliéster A es politetrahidrofurano de peso molecular 2000 aprox.

Poliéster B es polipropilenglicol de peso molecular 2000 aprox.

404894

- 15 -



NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 33457/71 de 16 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
10. siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS ELASTOMERICOS DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la preparación de polímeros elastoméricos de poliuretano, caracterizado porque comprende hacer reaccionar conjuntamente un compuesto polihidroxi sustancialmente lineal con un peso molecular superior a 800 y un exceso de isocianato de 3-isocianato-
20. metil-3,5,5-trimetilciclohexilo, para formar un prepolímero terminado en isocianato; mezclar el prepolímero con un diol de bajo peso molecular, diamina o hidroxiamina; y continuar la reacción hasta obtener un producto sólido.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polihidroxi de peso molecular superior a 800 es polipropilenglicol o politetrahidrofurano.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1,

N/



caracterizado porque el compuesto polihidroxi es un poliéster de peso molecular comprendido entre 1000 y 2500 derivado de un glicol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y un ácido dicarboxílico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

5.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea un diol de bajo peso molecular seleccionado entre etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(β -hidroxietoxi)benceno y 1,6-ciclohexanodiol.

10.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza continuamente alimentando independientemente el prepolímero y el diol de bajo peso molecular, precalentados a la temperatura de reacción apropiada, al interior de una cámara de mezclado calentada, saliendo entonces la mezcla líquida sobre una cinta en movimiento, la cual pasa sobre un plato calentado, con lo cual la mezcla solidifica.

15.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la solidificación, el poliuretano se somete a una etapa de calentamiento final.

20.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la etapa de calentamiento final se efectúa en ausencia de oxígeno y humedad.

25.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque un producto de poliuretano insoluble en disolventes se convierte en un producto soluble en disolventes, mediante elaboración mecánica.

30.

404894

- 17 -



9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la elaboración mecánica se efectúa a una temperatura elevada.

5. 10.- Procedimiento para la preparación de polímeros elastoméricos de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 JUL 1972

Madrid,

10.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

I. GOMEZ ACEBO Y MODES
p. p. Firmador L. G. G. F. F. F.