



18 OCT. 1974

P.- 51.753

A-282-o/S JAB/nv

405988

F.P. 5-5-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C07C, C09D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de M & T INTERNATIONAL N.V.

entidad holandesa

establecida en 137 Laan Van Nieuw Oost-Indië, La Haya, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA NUEVA COMPOSICION DE AGENTE TOXICO PARA USO EN UN MATERIAL DE RECUBRIMIENTO ANTI-ENSUCIAMIENTO"

(Clase Internacional C07c)

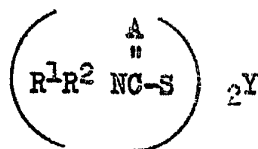
9-10-74.

405988

27



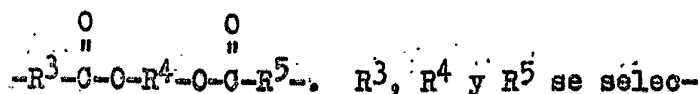
Los nuevos compuestos de esta invención exhiben la fórmula



5

en la cual R^1 y R^2 se seleccionan individualmente del grupo constituido por átomos de hidrógeno y radicales hidrocarbonados monovalentes que contienen hasta 12 átomos de carbono, con la condición de que R^1 y R^2 no pueden ambos representar átomos de hidrógeno, A representa un átomo de oxígeno o de azufre, e Y se selecciona del grupo constituido por radicales hidrocarbonados divalentes $-R^3-$, y radicales de las fórmulas $-R^3OR^4-$ y

10



15

seleccionan individualmente del grupo constituido por radicales hidrocarbonados divalentes que contienen hasta 12 átomos de carbono y que pueden contener uno o más sustituyentes inertes.

20

Otro aspecto de esta invención concierne a composiciones de recubrimiento que resisten o inhiben eficazmente la fijación y el crecimiento de los organismos que originan la suciedad en los fondos de barcos durante períodos prolongados de tiempo, en las cuales el agente tóxico comprende cantidades efectivas de uno o más compuestos nuevos de esta invención en combinación con al menos un

25

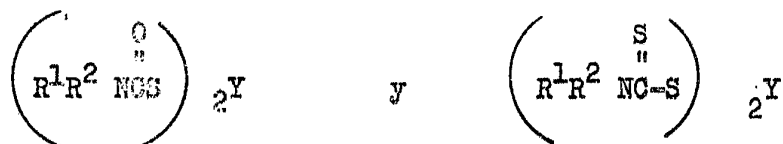


compuesto de triorganocestaño.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los nuevos bis-tiocarbamatos y bis-ditioicarbamatos de esta invención se representan por las fórmulas generales

5



respectivamente. Como se ha definido anteriormente en esta memoria, cada uno de R^1 y R^2 representan, o bien un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente que contiene hasta 12 átomos de carbono, con la condición de que R^1 y R^2 no pueden ser ambos hidrógeno. Cuando R^1 y/o R^2 son alcoholilo, pueden ser metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo u otro radical hidrocarbonado alcoholilo de cadena recta o de cadena ramificada que contenga hasta 12 átomos de carbono. R^1 y R^2 pueden representar radicales hidrocarbonados cicloalcoholilo (p.ej. ciclohexilo), radicales arilo (p.ej. fenilo, naftilo), radicales aralcoholilo (p.ej. β -feniletilo) o radicales alcoxilo (p.ej. toliilo). R^1 y R^2 pueden contener sustituyentes inertes, es decir, aquellos que no reaccionarían en las condiciones empleadas para preparar los compuestos de esta invención. Sustituyentes inertes adecuados incluyen radicales nitro, alcoxi y carbaloxi, y radicales de la fórmula $\text{R}^6\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C-}$, en la que R^6

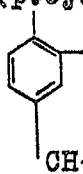
405988



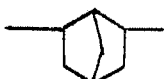
es un radical hidrocarbonado monovalente seleccionado del mismo grupo que R¹.

Los dos radicales tiocarbamato o ditiocarbamato están unidos por un radical divalente y que tiene una de -
5 las fórmulas siguientes:

-R³-, -R³OR⁴- y $-R^3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R^4-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^5-$. R³, R⁴ y R⁵ son radicales hidrocarbonados divalentes idénticos o diferentes que contienen hasta 12 átomos de carbono y que pueden contener sustituyentes inertes. R³, R⁴ y R⁵ pueden representar radicales alcohileno (p.ej. etileno), cicloalcohileno (p.ej. ciclohexileno), arileno (p.ej. fenileno), alcarileno representado por la fórmula



15 CH₃, o aralcohileno. Uno o más de R³, R⁴ y R⁵ se pueden derivar de hidrocarburos bicíclicos, -
p.ej.



Los nuevos compuestos de esta invención se preparan convenientemente haciendo reaccionar un isocianato o isotiocianato con un compuesto que contiene dos grupos mercapto (-SH). Para conseguir una velocidad de reacción útil, puede ser deseable emplear una amina terciaria como catalizador. Uno por ciento en peso o menos de la amina es a menudo suficiente para proporcionar la velocidad de reacción



deseada. Los reactivos se emplean, lo más deseablemente, en proporciones estequiométricas, esto es, dos moles de isocianato o isotiocianato por mol de dimercaptida.

5 En la presencia del catalizador de amina terciaria, la reacción es con frecuencia ligeramente exotérmica. Sin embargo, para asegurar una conversión sustancialmente completa de los materiales de partida, puede ser deseable calentar la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo.

10 La reacción entre isocianato o isotiocianato y dimercaptano se lleva a cabo del modo más preferible utilizando un diluyente hidrocarbonado inerte para moderar cualquier reacción inicialmente exotérmica y permitir el calentamiento subsiguiente a temperaturas de reflujo comprendidas entre aproximadamente 80° y 110°C. Son diluyentes preferidos benceno y tolueno. Algunos otros diluyentes útiles incluyen pentano, hexano y heptano.

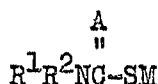
20 Algunos de los dimercaptanos preferidos adecuados para uso en la preparación de los nuevos compuestos de esta invención exhiben una de las fórmulas generales siguientes: HSR^3SH , $\text{HSR}^3\text{OR}^4\text{SH}$ y $\text{HSR}^3\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{O}}-\text{R}^4-\underset{\text{O}}{\text{O}}-\text{R}^5\text{SH}$,
 25 donde R^3 , R^4 y R^5 son radicales hidrocarbonados divalentes como se han definido anteriormente en esta memoria. Es

405988



lo más preferible que R^3 , R^4 y R^5 sean radicales hidrocarbonados alcohileno que contengan entre 1 y 4 átomos de carbono o radicales fenileno.

Un método alternativo para preparar los nuevos compuestos de esta invención comprende hacer reaccionar una sal de amonio o de metal alcalino de un ácido tiocarbámico o ditiocarbámico que exhibe la fórmula

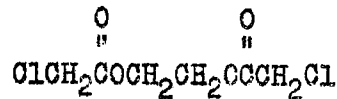


con un dihaluro orgánico de la fórmula XZX . A, R^1 , y R^2 se definen como anteriormente en esta memoria, M representa un radical de metal alcalino o un radical amonio, Z representa un radical hidrocarbonado alcohileno o aralcohileno, y X representa un átomo de halógeno.

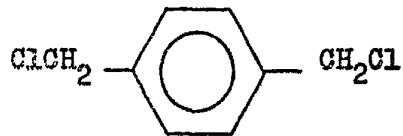
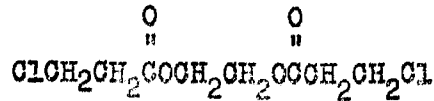
Las sales de metal alcalino o de amonio de los ácidos ditiocarbámicos no asequibles comercialmente se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar la amina correspondiente con cantidades en exceso de disulfuro de carbono y un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio.

Dihaluros orgánicos adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, los de las fórmulas:

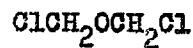
405988



5



10



La reacción entre la sal del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico y el dihaluro se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 0° y 50°C. Entre los diluyentes adecuados para la mezcla de reacción, se encuentran: etanol, butanol, benceno y cloroformo.

Las sales de amonio de ácidos ditiocarbámicos aromáticos son una clase preferida de compuestos intermedios para la preparación de los compuestos de esta invención. Estos compuestos intermedios se pueden preparar haciendo reaccionar la arilamina correspondiente con un ligero exceso estequiométrico, esto es, aproximadamente un exceso de 10%, de disulfuro de carbono e hidróxido de amonio. La mezcla de reacción se mantiene por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente entre aproximadamente

405988



0 y 10°C. Por ejemplo, una mezcla que comprende anilina, hidróxido de amonio y disulfuro de carbono se agita por espacio de dos horas, durante cuyo tiempo se mantiene la temperatura de la mezcla entre aproximadamente 0 y 10°C.

5 El N-fenilditio-carbamato de amonio resultante se hace reaccionar luego con bis-cloroacetato de etilenglicol utilizando etanol como medio de reacción. Después de calentar a la temperatura de reflujo durante aproximadamente dos horas, se aísla el producto, etilen-bis-O,O'-[N-fenil-ditio-carbamoil] mercaptoacetato, muchas veces con rendimiento sustancialmente teórico.

10

UTILIZACION DE BIS(TIOCARBAMATOS) Y BIS(DITIOCARBAMATOS) EN RECUBRIMIENTOS ANTI-ENSUCIAMIENTO

La memoria descriptiva precedente describe la

15 eficacia de los compuestos de esta invención como agentes tóxicos para recubrimientos anti-ensuciamiento. Se consigue la eficacia óptima cuando los compuestos se utilizan en combinación con un compuesto adecuado de triorganoestaño, p.ej. fluoruro de tri-n-butilestaño. Se considera que

20 la combinación de los compuestos de esta invención con compuestos de triorganoestaño es sinérgica con respecto a la inhibición de la fijación y desarrollo de los organismos que originan la suciedad en los fondos de barcos, particularmente las lapas. Los tiocarbamatos y ditio-carbamatos que no

25 tienen un elemento metálico combinado químicamente se consi-

405988



deran relativamente ineficaces con relación a la inhibición del desarrollo de las lapas. Por consiguiente, es sumamente sorprendente e inesperado que cuando se incorporan estos -
5 compuestos en un recubrimiento anti-ensuciamiento que contiene una cantidad efectiva de fluoruro de tri-n-butilestano, se acrecienta sustancialmente el período de tiempo durante el cual se inhibe el desarrollo de las lapas, como se demostrará más adelante.

Los compuestos de triorganoestaño adecuados para
10 uso como agentes tóxicos en combinación con bis-tiocarbamatos y bis-ditiocarbamatos exhiben la fórmula general R_3SnX ó $(R_3Sn)_2Y$, en las que R representa un radical hidrocarbonado alcoholo, cicloalcoholo o arilo que no contiene más de 6 átomos de carbono. El número total de átomos de carbono presentes en R_3 es preferiblemente de 9 a 12, es decir, que R_3
15 puede ser tripropil-; tributil-; dietilamil-; dipropilbutil-; etc. Lo más preferible es que R sea un grupo hidrocarbonado que contenga 3 ó 4 átomos de carbono, p.ej., butilo.

El sustituyente X es un radical aniónico monovalente seleccionado del grupo constituido por fluoruro, -
20 cloruro, nitrato, hidróxido, acetato, octanoato, laurato, resinato, isooctil-mercaptacetato, hidruro, dimetil-ditio-carbamato, y naftenato. Pueden estar presentes otros grupos semejantes o equivalentes.

25 El sustituyente Y es un radical aniónico diva-

405988



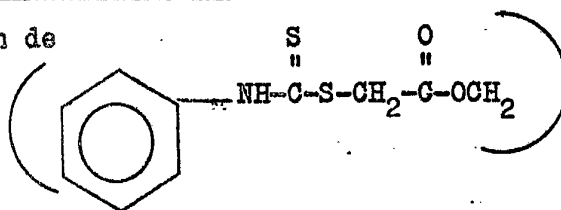
lente seleccionado del grupo constituido por oxígeno, sulfuro y sulfato. Un representante típico de esta clase de compuestos es óxido de bis(tri-n-butilestano).

La concentración de los agentes tóxicos reunidos, es decir, de los compuestos de triorganoestano y el bis(tiocarbamato) ó bis(ditioarbamato) está comprendida entre 10 y 30 por ciento en peso referido a la formulación de recubrimiento, de la cual los compuestos de esta invención constituyen entre 1 y 10 por ciento en peso (basado en la formulación total). Preferiblemente, el peso de compuesto de triorganoestano es al menos el doble del peso del tiocarbamato o ditioarbamato.

PREPARACION DE BIS(TIOCARBAMATOS) Y BIS(DITIOCARBAMATOS)

Ejemplo 1.- Preparación de

15



a partir del isotiocianato y la dimercaptida correspondientes.

20

Se introdujeron en un matraz de reacción, equipado con un agitador accionado mecánicamente, condensador de reflujo enfriado con agua, y termómetro, los compuestos siguientes: isotiocianato de fenilo, 54,1 g (0,4 moles); dimercaptoacetato de etilenglicol, 42,1 g (0,2 moles), y benceno, 200 cm³.

25

Después de la acción de 10 gotas de trietilamina,



la temperatura de la mezcla de reacción se elevó espontáneamente desde la ambiente hasta 48°C. Se continuó la agitación de la mezcla por espacio de 30 minutos, durante cuyo tiempo se formó en el matraz un material sólido. Se calentó el contenido del matraz a la temperatura de reflujo, precipitando entonces un aceite de la mezcla semi-sólida resultante. Se dejó enfriar después la mezcla de reacción, se aisló por filtración el sólido amarillo, se lavó con cuatro porciones de 50 cm³ de pentano, y se secó por calentamiento a presión reducida. El material secado pesó 91,0 g (rendimiento del 95%). El espectro infrarrojo de este material no exhibió el máximo de absorción característico del grupo isotiocianato.

Ejemplo 2.- Preparación del compuesto del Ejemplo 1 a partir de N-fenil-ditiocarbamato de amonio y etileno-bis-cloroacetato.

En un matraz de reacción equipado con un agitador accionado mecánicamente, condensador de reflujo enfriado con agua, embudo de adición y termómetro, se introdujeron:

Disulfuro de carbono, 54 g (0,71 moles); e hidróxido de amonio acuoso concentrado, 90 cm³ (1,3 moles).

Se añadió anilina (56 g, 0,6 moles) a la mezcla de reacción agitada durante un período de 20 minutos, durante cuyo transcurso se mantuvo la temperatura de la mezcla de

405988



reacción entre 0 y 10°C. Se continuaron el enfriamiento
 y la agitación durante una hora después de haber termi-
 nado la adición de anilina. El N-fenilditiocarbamato de
 amonio sólido se recogió por filtración y se lavó con una
 5 sola porción de 200 cm³ de pentano. La sal de amonio, -
 que pesaba 84,9 g (0,482 moles) se introdujo en un matraz
 de reacción equipado como se ha descrito en la primera
 parte de este ejemplo, junto con 150 cm³ de etanol. Se
 añadió, durante un período de 20 minutos, una solución
 10 que contenía 51,7 g (0,241 moles) de etilen-bis-cloroa-
 cetato disueltos en 150 cm³ de etanol, de tal modo que
 la temperatura de la mezcla de reacción no excediera de
 50°C durante la adición. Una vez terminada la adición, se
 calentó la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo
 15 durante 1,5 horas. El material sólido resultante se aisló
 por filtración, se lavó con dos porciones de 500 cm³ de
 agua, y se secó. El producto, obtenido con un rendimiento
 del 59%, fundía entre 192 y 193°C, y exhibió el siguiente
 análisis, en peso:

20		<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
20	N, %	5,83	5,71
	S, %	26,68	26,89

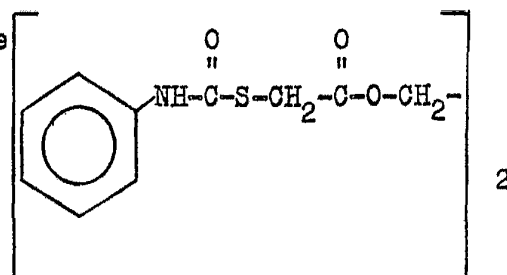
25

405988

27



Ejemplo 3.- Preparación de



5

El procedimiento y el aparato se han descrito en el Ejemplo 1. Los reactivos empleados fueron:

Isocianato de fenilo 71,5 g (0,6 moles)

Dimercaptoacetato de etilenglicol 63,1 g (0,3 moles)

10

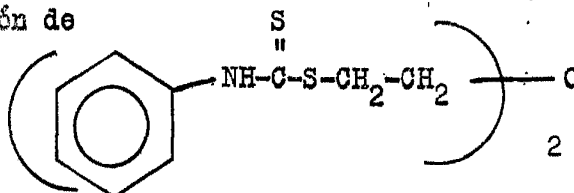
Benceno 200 cm³

Trietilamina 2 gotas

15

La mezcla de reacción total solidificó después de la adición de las dos gotas de trietilamina. Después de aislamiento, lavado con pentano y secado, el rendimiento de producto sólido fué del 97%.

Ejemplo 4.- Preparación de



20

En un recipiente de reacción equipado con un agitador accionado mecánicamente, condensador de reflujo enfriado con agua, y termómetro, se introdujeron:

25

18-9-72

- 13 -

405988



Isotiocianato de fenilo 81,1 g (0,6 moles)
Eter β, β' -dimercaptodietílico 41,5 g (0,3 moles)
Benceno anhidro 300 cm³

Después de la adición de 10 gotas de trietilamina,
5 la temperatura de la mezcla de reacción se elevó desde la
ambiente hasta 42°C. Se calentó luego la mezcla a la tem-
peratura de reflujo durante 1,5 horas, transcurrido cuyo
tiempo se añadieron 15 cm³ adicionales de éter β, β' -dimer-
capto-ático y se calentó la mezcla durante 2 horas más.

10 Al enfriar la mezcla de reacción, precipitó un sólido.

Se lavó el sólido con tres porciones de 300 cm³
de pentano. El espectro infrarrojo de este material no ex-
hibió el máximo de absorción característico del grupo iso-
tociocianato. El rendimiento del producto fue del 98%.

15 EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE LOS BIS(TIOCARBAMATOS) Y
BIS(DITIOCARBAMATOS) COMO AGENTES TOXICOS PARA RECUBRIMIEN-
TOS ANTI-ENSUCIAMIENTO

COMPOSICION BASE DE PINTURA

Los componentes principales de los recubrimientos
20 comerciales anti-ensuciamiento incluyen, en adición al -
agente tóxico, resina de trementina, un polímero vinílico
formador de película, uno o más pigmentos y extendedores,
y disolventes adecuados para disolver y dispersar los com-
ponentes sólidos, que usualmente comprenden el agente tó-
25 xico. Polímeros vinílicos formadores de película adecuados



incluyen homopolímeros de ésteres acrílicos, y de haluros de vinilo. Estos monómeros se pueden copolimerizar con otros materiales etilénicamente insaturados adecuados, p.ej., ésteres vinílicos. Copolímeros de cloruro de vinilo con uno o más ésteres vinílicos, p.ej. acetato de vinilo, son los polímeros vinílicos formadores de película preferidos. El polímero más preferido es uno que contiene 91% en peso de cloruro de vinilo y 9% en peso de acetato de vinilo. Una parte (hasta el 70%) de los grupos de acetato de vinilo se puede hidrolizar a alcohol vinílico, como en un copolímero vendido bajo la marca comercial VAGH[®].

Se obtiene la actividad óptima del agente tóxico cuando la proporción en peso de resina de trementina a polímero vinílico está comprendida entre aproximadamente 1:3 y 3:1, preferiblemente entre 1:1,5 y 1:1.

Se pueden emplear diversos pigmentos para aumentar el poder cubriente de la pintura, y para conseguir un determinado color en la composición de pintura resultante. Son pigmentos preferidos el dióxido de titanio (para pinturas blancas) y el óxido férrico (para pinturas rojas). El volumen de pigmento debería estar comprendido preferiblemente entre aproximadamente 20 y 40% del volumen de sólidos totales, que es equivalente a la formulación de pintura total menos el volumen de los disolventes pre-

405988

27



sentos.

Las formulaciones de pintura pueden incluir también extendedores, p.ej. talco u otros silicatos, y uno o más agentes tixotrópicos, p.ej. arcillas de montmorillonita, los cuales reducen la sedimentación de la pintura mientras está en el envase, y proporcionan un grado de viscosidad suficiente para mantener la integridad y el espesor de una película húmeda de pintura.

PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

10 Se aplicaron dos capas de una pintura, de 51 a 64 micras de espesor cada una, a ambos lados de un panel de fibra de vidrio que se había sometido previamente al chorro de arena para obtener una superficie rugosa. Los paneles se sumergieron después en Biscayne Bay, Miami Beach, Florida. Las condiciones de esta zona son particularmente propensas al desarrollo de los organismos que originan la suciedad en los fondos de barcos, especialmente de las algas.

15
20 Los paneles se fijaron a una balsa de tal modo que el tercio superior de cada panel se mantuviese por encima del nivel del agua en todo momento. Los paneles se sacaron a intervalos mensuales, inspeccionándose y evaluándose el comportamiento anti-ensuciamiento por observación de: a) el número de capas presentes, y b) el porcentaje de la superficie del panel más sucio cubierto por algas y

otros organismos originantes de la suciedad en los fondos de barcos.

La formulación de recubrimiento exhibía la siguiente composición, expresada como partes en peso:

5	Dióxido de titanio	16,0
	Oxido de zinc	7,5
	Fluoruro de tri-n-butilestano (TBTF)	12,5
	Talco	6,0
	Montmorillonita	0,5
10	Resina de trementina	6,3
	VAGH [®] , copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (91/9%)	9,5
	Xileno	20,0
	Metil-isobutil-cetona	21,5
15	Metanol	0,2
	Pigmento/sólidos totales (en volumen)	0,25
	Resina de trementina: polímero vinílico (en peso)	1:1,5

Los resultados de los ensayos de exposición se resumen en la Tabla I siguiente, en la que B representa el número de lapas presentes y %A representa la porción de la superficie más sucia recubierta con algas verdes o pardas. Se indica también el área cubierta por organismos distintos de las lapas.

25

18-9-72

405988 27 1972



TABLA I

Agente tóxico = 12,5 partes de TBTF + 4 partes del compuesto del Ejemplo Número.

Comportamiento anti-ensuciamiento (B/A), después de una exposición de 10 meses

5	Ninguno (testigo, TBTF solamente)	C.C. (después de 8 meses = 100/3 + 3% hidr. + 5% tun.)
	1	9/0
	2	15/20
	3	24/10

10 B = número de lapas
 A = % de la superficie más sucia cubierto por algas pardas y/o verdes
 Hidr. = hidroides
 Tun. = tunicados

15 C.C. = Panel completamente cubierto por organismos originantes de la suciedad en los fondos de barcos.

20 Los datos que anteceden indican claramente el excelente comportamiento exhibido por los nuevos compuestos de esta invención cuando se incorporan en recubrimientos anti-ensuciamiento convencionales en combinación con un compuesto de triorganoestaño.

25

405988

15 MAR 1973



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Agosto de 1971, bajo el nº 173.680, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

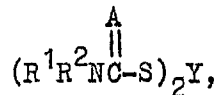
10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para preparar una nueva composición de agente tóxico para uso en un material de recubrimiento anti-ensuciamiento, caracterizado porque se prepara un bis-tiocarbamato o un bis-ditiocarbamato que tiene la fórmula

20



25

en la cual R¹ y R² se seleccionan individualmente del gru

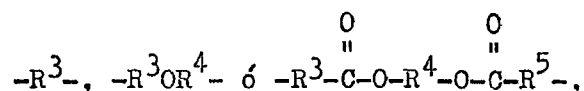
A

405988

25 MAR 1972

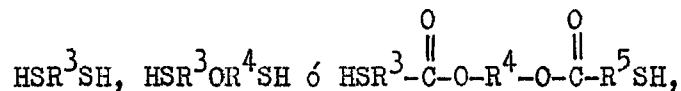


po constituido por hidrógeno y radicales hidrocarbonados monovalentes que contienen hasta 12 átomos de carbono, de tal modo que R^1 y R^2 no pueden representar ambos un radical hidrógeno, A representa un átomo de oxígeno o de azufre e Y se selecciona del grupo constituido por radicales divalentes representados por la fórmula

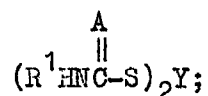


en la cual R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan individualmente del grupo constituido por radicales hidrocarbonados divalentes que contienen hasta 12 átomos de carbono y que pueden contener uno o más sustituyentes inertes, (a) haciendo reaccionar un isocianato o un isotiocianato de la fórmula

$R^1\text{NCA}$ con un dimercaptano de la fórmula



opcionalmente en presencia de una amina terciaria en calidad de catalizador, con lo que se forma un compuesto de la fórmula



o (b) haciendo reaccionar una sal de amonio o de metal al-

405988



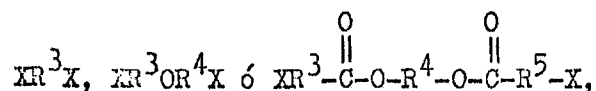
15 MAR 1975

calino de un ácido tiocarbámico o ditiocarbámico de la fórmula



5

en la que M representa un radical de metal alcalino o de amonio, con un dihalogenuro de la fórmula



10

en la que X representa un átomo de halógeno, con lo que se forma un compuesto de la fórmula



15

y porque al bis-tiocarbamato o bis-ditiocarbamato así formado, después de que éste haya sido aislado de la mezcla de reacción, se le añade al menos un compuesto de triorganoestaño que muestra actividad anti-ensuciamiento.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el peso de compuestos de triorganoestaño es al menos el doble del peso del bis-tiocarbamato o bis-ditiocarbamato.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de triorganoestaño es fluoruro de

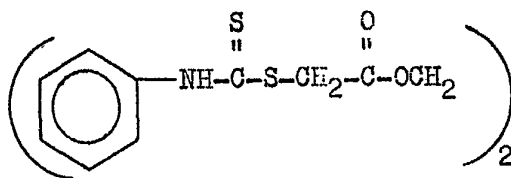
405988

15 MAR 1975

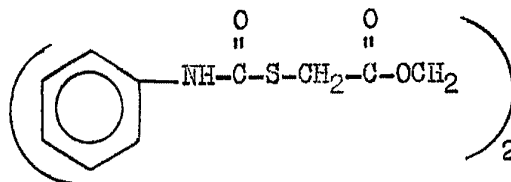
tri-n-butilestaño.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el bis-tiocarbamato o bis-ditiocarbamato
presenta una fórmula seleccionada del grupo constituido
por

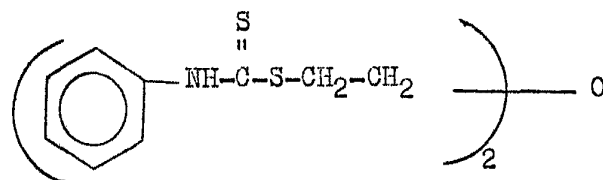
5



10



15



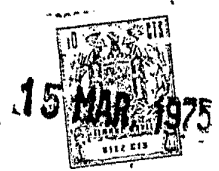
20

5ª.- Procedimiento para preparar una nueva com-
posición de agente tóxico para uso en un material de re-
cubrimiento anti-ensuciamiento.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an

405988



tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escri_{ti}tas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

15 MAR. 1975

P.A.

Alberto de Elizabete

Por Poder

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Alberto de Elizabete", written over a horizontal line.

12-3-75
jui

A large, stylized handwritten mark or signature in dark ink, possibly a cursive "L" or similar character.