



4 1 8 7 6 4

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 589-Sp.

Int. Cl.: D01F; C08K//B67D

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de fibras, hilos y láminas de material sintético.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un proceso para producir hilos, fibras, láminas, películas de material sintético con propiedades antiestáticas permanentes.

5. Las estructuras conformadas de polímeros, por ejem



5 plo, fibras de poliacrilonitrilo, polipropileno, poliamidas y poliésteres tienen, por lo general, la propiedad desventajosa de cargarse eléctricamente, lo que limita considerablemente sus posibilidades de empleo industriales. Una carga eléctrica molesta de éstas se presenta cuando la resistencia superficial de la superficie de la fibra asciende a más de 10^{12} Ohmios.

10 Para evitar esta desventaja ya se han tomado las más distintas medidas. Frecuentemente se intenta aumentar la conductibilidad eléctrica mediante un tratamiento de la superficie de las fibras, o de los productos textiles preparados de ellas, con preparados antiestáticos. Frecuentemente resulta sin embargo que el efecto antiestático logrado no es lo suficientemente duradero.

15 Según otro método se logra un apresto antiestático mediante aplicación de soluciones acuosas de medios adecuados sobre las fibras que se encuentran en estado acuagelificado (veanse las patentes alemanas nº 1.469.913 y nº 1.965.631). Las dificultades que aquí se presentan consisten en el mantenimiento de condiciones de ensayo especiales.

20 También se conoce el mezclar el poliacrilonitrilo con un segundo copolímero de acrilonitrilo, que contenga un 30 - 80 % en peso de un metacrilato de óxido polietilénico, e hilar la mezcla (vease la patente alemana nº 1.645.532). Proporciones demasiado elevadas de óxido polietilénico conducen sin embargo a un amarilleamiento de las fibras bajo solicitudes térmicas o bajo los efectos de la luz, razón por la que se han de introducir estabilizadores para eliminar esta desventaja (vease la publicación de la solicitud de patente alemana 2.138.839).

25

30



5 En general, los procedimientos que consisten en copolimerizar comonomeros adecuados para aumentar la conductibilidad eléctrica, tienen la desventaja de que las excelentes propiedades particulares de tales polímeros modificados frecuentemente se modifican mucho.

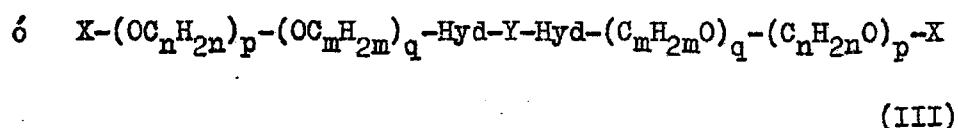
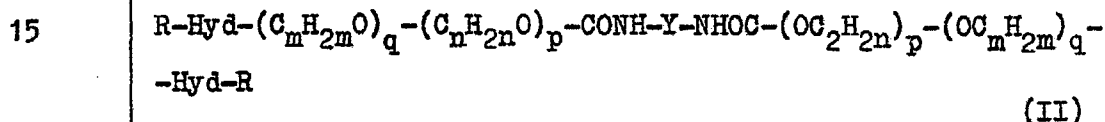
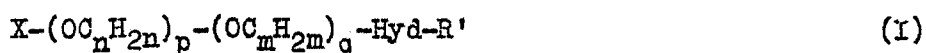
10 Otro método frecuentemente empleado para reducir la carga estática de los polímeros, consiste en agregar poliéteres u otros compuestos adecuados, en la mayoría de los ejemplos conocidos compuestos que contienen poliéter, a la solución o fusión de estos polímeros antes de su conformación. Es sin embargo muy difícil encontrar compuestos de esta clase que, por una parte, sean estables al lavado, es decir, por ejemplo, que no se eliminen por el repetido lavado de tales polímeros con detergentes alcalinos, y, por otra parte, tengan
15 sin embargo una buena compatibilidad con los mencionados polímeros. Los poliéteres y muchos compuestos que contienen segmentos de poliéter tienen además la desventaja de que reducen la estabilidad a la luz de los polímeros a los cuales son agregados.

20 Los poliéteres, que contienen anillos de hidantoina según la presente invención reúnen en si las siguientes ventajas: Gracias a la influencia de los anillos de hidantoina muestran estos una excelente compatibilidad con los polímeros y les imprimen un efecto antiestático muy bueno, estable al lavado. Así, por ejemplo, los bisuretanos, obtenidos de un
25 poliéterdiol (peso molecular ≈ 1000) y estearilisocianato son de muy difícil compatibilidad con las soluciones de poliacrilonitrilo. Por el contrario, aquellos compuestos con la estructura correspondiente, pero que según la presente invención contienen adicionalmente un anillo de hidantoina, tie
30



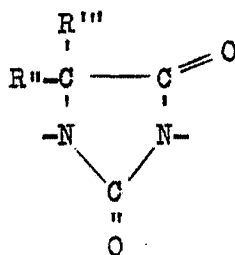
nen una compatibilidad sorprendentemente buena. Otra gran ventaja de estos compuestos consiste en que, evidentemente por el efecto de las hidantoinas, se garantiza una estabilidad a la luz considerablemente mejor de los polímeros.

5 El objeto de la invención es, por lo tanto, un proceso para producir hilos, fibras, láminas y películas de material sintético, con propiedades antiestáticas permanentes, a partir de polímeros, tal y como se obtienen por polimerización, poliadición o policondensación, que se caracterizan porque se
10 incorpora de un 0,5 - 15, preferentemente un 1 - 10 % en peso de poliéteres que contienen uno o varios anillos de hidantoina de fórmulas generales



20 donde X significa hidrógeno el resto $\overset{O}{\parallel}C-NH-R$, Y significa un resto hidrocarburo bivalente C_{2-18} que en caso dado puede estar sustituido por halógeno, alquilo, $-NO_2$ ó $-CN$, e Hyd re presenta un resto bivalente de fórmula

25



30



R significa un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo ó alcarilo C_{1-18} , que en caso dado puede estar sustituido por halógeno, alquilo, $-NO_2$ ó $-CN$, R' tiene la definición de R o significa el resto $-(C_mH_{2m}O)_q-(C_nH_{2n}O)_p-X$, R'' y R''' significan un resto alquilo C_{1-4} , arilo, o juntos un resto cicloalquilo C_{5-6} y n y m significan un número entero de 2 a 6 y p y q significan 0 ó un número entero de 1 a 50, preferentemente 5 a 30, debiendo como mínimo p ó q ser >0 .

Bajo el grupo de los polímeros, se han de entender especialmente el poliacrilonitrilo o los copolímeros del acrilonitrilo con (met)acrilatos, (met)acrilamidas, N-vinil-lactamas, vinilo, (met)alilatos ó éteres, vinil(iden)-haluros, alquilvinilpiridinas, vinilimidazoles, (mono)-dialquilaminoalquil-(met)acrilatos, o bién sus derivados cuaternizados, vinilo-ácidos (met)alilsulfónicos, viniloácidos (met)alilfosfónicos o sus ésteres, y otros, además, polialquilenos, poliestirenos, poli-(met)acrilatos, polivinil(iden)-haluros y también las mezclas de estos polímeros.

Otro objeto de la invención son los hilos, fibras, películas y láminas de poliamidas, tal y como se describen en "Die Polyamide", H. Hopff, A. Müller, F. Wenger, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1954, págs. 31, 32 y 153 y en Kunststoff-Handbuch tomo IV, "Polyamide", Carl Hanser Verlag München, 1966, págs. 143 y 144. Otros polímeros que se emplean según la presente invención son las poliimidas, por ejemplo, aquellas que se mencionan en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.082.314, en la patente francesa 1.283.378, en las patentes US 3.179.634, 3.300.420 y en las patentes británicas 1.009.956, 1.160.097, 1.168.978 y 1.056.564. Los poliésteres y poliuretanos, por ejemplo



5

aquellos que se mencionan en "Fibres from Synthetic Polymers" Rowland Hill, Elsevier Publishing Company, New-York N.Y., 1953, páginas 144 - 166, pueden emplearse asimismo para la obtención de los productos finales según la presente invención.

Los poliéteres que contienen anillos de hidantoina, que corresponden a la fórmula general I, se obtienen según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, como sigue:

10

Los nitrilos de ácidos α -aminocarboxílicos se hacen reaccionar con alquilisocianatos en disolventes inertes. Los derivados de úrea, que así se forman, se pueden ciclizar en solución o suspensión, preferentemente con ayuda de catalizadores ácidos, por ejemplo, en una mezcla de etanol y ácido clorhídrico concentrado, a las 3-alquilhidantoinas. La polietoxilación se efectúa preferentemente en fusión después de agregar un catalizador básico, por ejemplo, un hidróxido alcalino o alcoholato alcalino. En principio, la etoxilación se puede efectuar también en solución en un disolvente inerte. Asimismo se ha acreditado la etoxilación con glicolcarbonato ya conocida por la literatura.

15

20

También es posible dejar actuar sobre las hidantoinas no solo un óxido alquilénico unitario, sino una mezcla de dos o más óxidos alquilénicos. Aquí es preferente dejar actuar los distintos óxidos alquilénicos consecutivamente o eventualmente en forma periódica, de manera que se puedan formar bloques unitarios.

25

30

Como la recepción del óxido alquilénico correspondiente no es igualado, sino que se efectúa en forma estadística, indica el índice "p" o bien "q" en la representación en forma de fórmula, el grado de polimerización medio de las cade-



nas de alquilenglicol de distinta longitud.

5

Especialmente eficaz, en el sentido de la presente invención, y por lo tanto con preferencia, se emplea la alcoxilación unitaria con óxido etilénico. Sin embargo, en algunos compuestos ha demostrado ser ventajoso efectuar, previamente a la etoxilación, un tratamiento con óxido propilé-

10

Estos poliéteres, que contienen un anillo de hidantoina, se hacen reaccionar en caso dado con un monoisocianato, un alquil-, cicloalquil- ó arilisocianato, preferentemente con isocianato estearílico en fusión, o también en solución, bajo desarrollo de una agrupación uretano. Mediante esta medida se aumenta la estabilidad al lavado de este compuesto cuando se ha de emplear como aditivo para polímeros.

15

En general se aprecia que con igual grado de etoxilación de las hidantoínas, aquellas cuyas funciones OH en posición final se transforman en agrupaciones uretano, dan, debido a su estabilidad al lavado considerablemente mejor, también unas propiedades antiestáticas extraordinariamente duraderas.

20

25

Si en lugar de la reacción del poliéter, que contiene el anillo de hidantoina, con el monoisocianato se emplea un diisocianato y la reacción se efectúa de manera que se hagan reaccionar hidantoinpoliéteres monofuncionales con diisocianatos en una proporción molar de 2:1, entonces se obtienen los compuestos de fórmula II. Como diisocianatos entran en consideración los conocidos diisocianatos alifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, 4,4-diisocianatodifenilmetano ó hexametilendiisocianato.

30

Para la obtención de los poliéteres conteniendo 2 ani-



llos de hidantoina de fórmula general III se procede, por ejemplo, haciendo reaccionar nitrilos de ácido α -aminocarboxílicos, preferentemente en un disolvente inerte, con un diisocianato, por ejemplo, 4,4-isocianatodifenilmetano o hexametilendiisocianato, en una proporción molar de 2:1. La diúrea que se forma se puede ciclizar, preferentemente en medio ácido, a la dihidantoina. Ya se conocen varios procedimientos por la literatura; se ha acreditado, sin embargo, especialmente el calentamiento en una mezcla de etanol y ácido clorhídrico concentrado, por ejemplo, en la proporción 4:1. Esta bishidantoina se puede polialcoxilar en los dos grupos NH libres como arriba descrito. Para aumentar la hidrofobia de la molécula total también aquí se pueden enmascarar los grupos OH libres con isocianatos.

Los poliéteres, o bien poliéteruretanos así obtenidos, con anillos de hidantoina, se agregan a las soluciones de hilado o bien a las fusiones de los polímeros, antes de su conformación, en una concentración de un 0,5 - 15, preferentemente un 1 - 10 % en peso, referido al polímero.

La resistencia de las fibras según la presente invención, tal y como se indica en los ejemplos, se determinó empleando un ohmímetro usual en el mercado de la Fa. Knick entre las placas de dos electrodos a una distancia de 1 cm con una tensión de medición de 100 V según la proposición de Norma 54 345. Para ello se acondicionó el material fibroso, antes de cada determinación, primeramente durante 72 horas en clima normalizado con un 50 % de humedad relativa, a 23°C.

Las fibras, obtenidas según la presente invención, tienen una resistencia superficial eléctrica, a un 50 % de humedad relativa del aire y 23°C, entre 10^{10} y 10^{11} Ohmios. Las



tes en peso. El aceite viscoso, amarillo, obtenido se liberó por filtración a presión de un ligero enturbiamiento. Con ayuda de la determinación del índice OH se calculó el peso molecular. $OH \% = 3,7$, $\bar{M}_n \approx 460$.

5 100 partes en peso de este poliéter se calentó bajo nítrógeno a $100^{\circ}C$ y durante 2 horas se gotearon 70 partes en peso de estearilisocianato y se siguió agitando aún durante 2 - 3 horas a $100^{\circ}C$. El producto de reacción se recogió en 250 partes en volumen de dimetilformamida y nuevamente se se
10 paró por filtración de un reducido residuo insoluble. El contenido en materia sólida de la solución ascendió a un 41 % en peso.

 Con esta solución del 3,5,5-trimetil-1-poli(etileno)óxido-
-uretano se preparó una solución, en dimetilformamida, que se
15 componía de una mezcla de un 90 % en peso de un poliacrilnitrilo (valor K: 81) y un 10 % en peso del uretano polietoxilado. Con una viscosidad de unos 260 Poises ($85^{\circ}C$) se hiló en seco. Las fibras tenían una resistencia de $3,9 \text{ g/dtex}$ y un alargamiento de un 15 %.

20 La eficacia antielectrostática del aditivo se determinó por medición de la resistencia superficial de las fibras a $23^{\circ}C$ y una humedad relativa del aire de un 50 %, tal y como antes se ha mencionado. Muestra (blanco crudo) presente: $5 \cdot 10^{10}$ Ohmios; muestra después de 10 lavados: $3 \cdot 10^{10}$ Ohmios.

25 Como el poliacrilnitrilo empleado en la mezcla contenía un aditivo ácido se pudo determinar, mediante teñido de las fibras obtenidas de la mezcla, si por esta razón se perdía el efecto antielectrostático.

30 Las fibras se tiñieron con el colorante básico Astrazonrot (rojo) GTL (C.I. Basic red, 18, 11 085) según el méto-

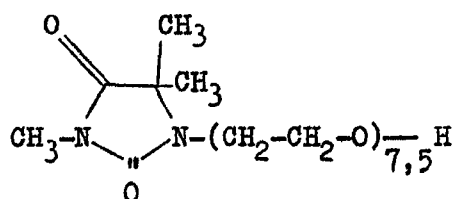


do usual para las fibras acrílicas y a continuación se deter-
 minó de nuevo la resistencia superficial, que ascendió a
 4.10¹⁰ Ohmios. Las fibras teñidas se lavaron varias veces
 y se volvieron a medir sus valores antielectroestáticos, ob-
 servándose, también aquí, una antiestática permanente con un
 valor de 5.10¹⁰ Ohmios.

Ejemplo 2

Efecto antiestático de

10



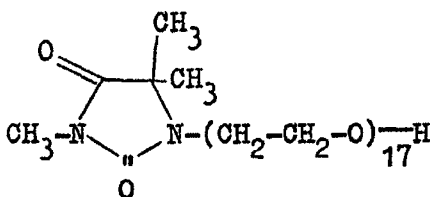
15

Una mezcla de un 90 % en peso de poliacrilnitrilo y un
 10 % en peso de la 3,5,5-trimetilhidantoina polietoxilada del
 ejemplo 1 se hiló en seco. Las fibras mostraron los siguien-
 tes valores de resistencia superficial: Presente: 9.10⁹ Oh-
 mios; después de 5 lavados: 3.10¹¹ Ohmios; después del 6º la-
 vado la resistencia superficial había subido ya a 2.10¹² y
 por lo tanto ya no era suficiente para un efecto antielectro-
 estático.

20

Ejemplo 3

25



como aditivo.

30

La obtención de este 3,5,5-trimetilhidantoinpolietilén-
 óxido se efectuó análogo a la etoxilación descrita en el ejem-
 plo 1. Las fibras hiladas en seco de una mezcla de un 90 %



en poliacrilonitrilo.

Como indicado en el ejemplo 1, se etoxiló 15 veces 3,5,5-trimetilhidantoina a un producto con OH % = 2,1, lo que correspondía a Mn ≈ 810.

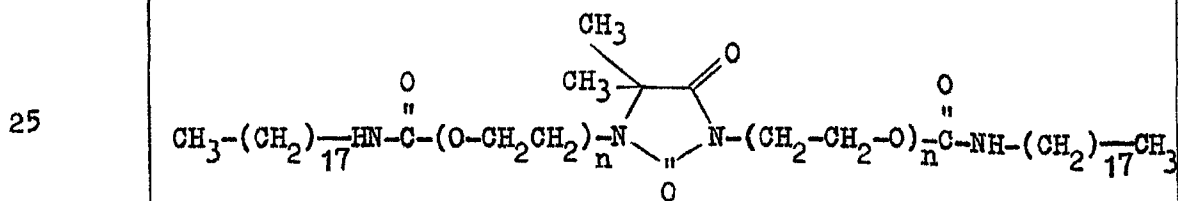
5 405 partes en peso del poliéter se recogieron en 300 partes en volumen de dimetilformamida y a temperatura ambiente se goteó una solución de 65 partes en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato en 200 partes en volumen de dimetilformamida. Se agitó durante 5 horas y después se calentó durante 10 2 horas a 60 °C.

Con ayuda de esta solución se prepararon también soluciones de hilado, conteniendo a) 90 % en peso de poliacrilonitrilo (PAN) y 10 % en peso de diuretano (DU), b) 95 % en peso de PAN y 5 % en peso de DU, y se hiló a fibras. La medición de las resistencias superficiales dieron: (50 % de humedad relativa, a 23 °C):

Presente:	Después de 10 lavados:
a) 5.10 ¹⁰ Ohmios	4.10 ¹⁰ Ohmios
b) 8.10 ¹⁰ Ohmios	9.10 ¹⁰ Ohmios

20 Ejemplo 6

Obtención y efecto antiestático de



a) n = 8

b) n = 19

en poliacrilonitrilo.

30 a) 216 partes en peso de 5,5-dimetilhidantoina se mez-



clararon con 3 partes en peso de metilato de sodio (al 95 %) y se calentó a 130-140°C. Bajo agitación y después de desplazar el aire con nitrógeno, se introdujo óxido etilénico en la masa, con lo que lentamente se formó un aceite viscoso amarillo. Después de la recepción de 620 partes en peso de óxido se volvió a conducir a través nitrógeno y se determinó el peso molecular por el índice OH.

OH %: 4,3 $\bar{M}_n \approx 10$; $n \approx 8$

200 partes en peso de este compuesto se reaccionaron bajo nitrógeno a 100-120°C durante una hora con 150 partes en peso de isocianato estearílico y se agitó aún durante 4-5 horas. El producto se recogió en 380 g de dimetilformamida a temperatura ambiente y se agitó hasta la total disolución. Se separó por filtración de un reducido residuo (5 partes en peso) y con dimetilformamida se preparó una solución que, calculado sobre la materia sólida, se componía en un 90 % en peso de poliacrilnitrilo (valor K 84) y un 10 % en peso del producto de adición descrito, tenía una viscosidad de 280 Poi se (85°C), y se hiló.

La resistencia superficial de los hilos estirados 1:3,8 ascendió: presente a $4 \cdot 10^{10}$ Ohmios, después de 10 lavados con un detergente alcalino a $6 \cdot 10^{10}$ Ohmios.

b) En la forma descrita bajo a) se adicionaron a 5,5-dimetilhidantóina óxido etilénico hasta un peso molecular $\bar{M}_n \approx 1860$. 465 partes en peso de este óxido polietilénico se reaccionaron a 100-120°C, como ya se ha indicado, con 150 partes en peso de isocianato estearílico a diuretano conteniendo unidades de óxido polietilénico y, después de reaccionar durante 5 horas, se prepararon en dimetilformamida soluciones que, referido a la materia sólida, contenían:



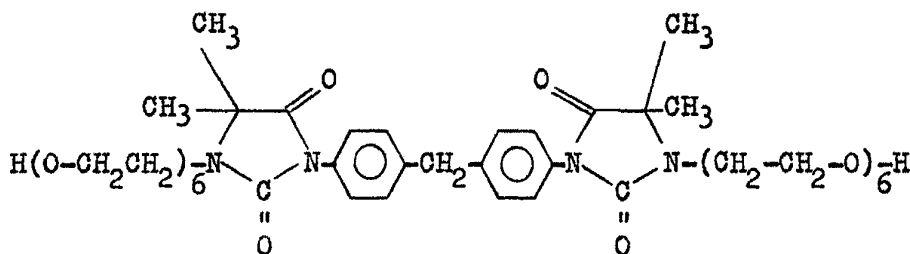
1. un 90 % en peso de poliacrilonitrilo (valor K: 84) y un 10 % en peso de diuretano.

2. un 95 % en peso de poliacrilonitrilo y un 5 % en peso de producto de adición y se hiló en seco.

5 La resistencia superficial de las fibras (Ohmios, 50 % de humedad relativa, a 23°C) ascendió a:

presente:	después de 10 lavados:
1. $2 \cdot 10^{10}$ Ohmios	$2 \cdot 10^{10}$ Ohmios
2. $8 \cdot 10^{10}$ Ohmios	10^{11} Ohmios

10 Ejemplo 7



15

20 70 partes en peso de 4,4'-bis- $\left[\begin{array}{c} 5'' \\ 5'' \end{array} \right]$ -dimetil-hidantoina-(3'')-difenilmetano y 1 parte en peso de KOH sólido se mezclaron con 250 partes de glicolcarbonato y se calentó cuidadosamente a 150°C conduciendo nitrógeno a través. Se agitó durante 15 horas a esta temperatura disociándose dióxido de carbono. Después se separaron por evaporación en alto vacío (0,9 mm) a 120 - 130°C 85 partes en peso de partes colátiles.

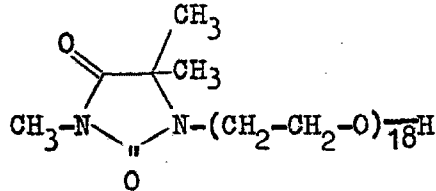
25 El residuo viscoso, marrón claro, era soluble en dimetilformamida, insoluble en agua y dió, mezclado con poliacrilonitrilo en dimetilformamida en un 10 % en peso una solución homogénea, clara, incolora, que se hiló a hilos. La resistencia superficial de las fibras ascendió a: presente $8 \cdot 10^{10}$ Ohmios, después de 10 lavados: $9 \cdot 10^{10}$ Ohmios.



Ejemplo 8

Efecto antiestático de

5



como antiestático en poliamidas.

10

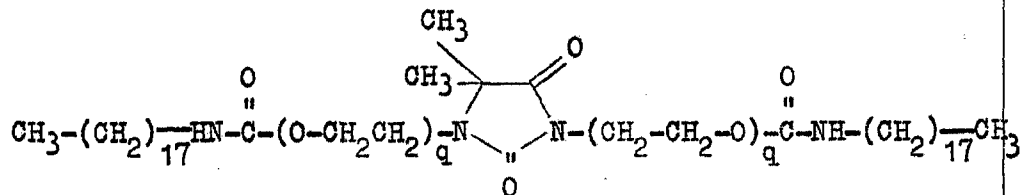
2 % en peso de esta 3,5,5-trimetilhidantoina se aplicaron después de la fusión sobre granulado de Nylon-6 calentado. De una extrusora se hiló la fusión de la mezcla homogénea y los hilos se estiraron. Su resistencia superficial ascendió a: presente: 8.10¹⁰ Ohmios; después de 10 lavados: 10¹¹ Ohmios.

15

Ejemplo 9

Efecto antiestático de

20



en poliamida.

25

1 % en peso del bisuretano de la 5,5-dimetilhidantoina dietoxilada, obtenido como descrito en el ejemplo 3, se incorporó con una extrusora en fusión de poliamida-6, se extruyó a cables y estos se granularon a continuación.

30

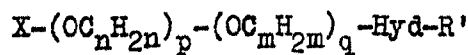
En un cabezal de cilindros recortadores se elaboró el granulado homogenizado a fibras del título 4 dtex. La medición de la resistencia eléctrica superficial dió: presente: 7.10¹⁰ Ohmios; después de 10 lavados 8.10¹⁰ Ohmios.



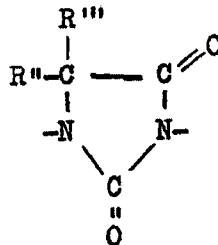
- N O T A -

5 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 alte-
 ren su principio fundamental. También se hace constar que el
 invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
 Alemania, con fecha 15 de septiembre de 1972, bajo el número
 P 22 45 335.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
 10 conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
 que constituye la esencia del referido invento y por lo que
 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, so-
 bre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS, HILOS Y LA-
 MINAS DE MATERIAL SINTETICO; caracterizándose por lo siguien-
 te:

15 1ª.- Procedimiento para la producción de fibras, hilos
 y láminas de material sintético, a partir de polímeros, con
 propiedades antiestáticas permanentes, caracterizado porque
 comprende, en una primera etapa, incorporar a dichos políme-
 20 ros un 0,5 - 15 % en peso de poliéteres conteniendo anillos
 de hidantoina, de fórmula



25 donde X significa hidrógeno ó el resto $-\overset{O}{\parallel}C-NH-R$, e Hyd repre-
 senta un resto bivalente de fórmula

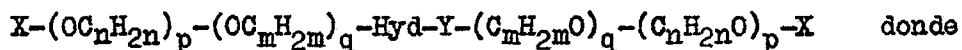


30 *mg*



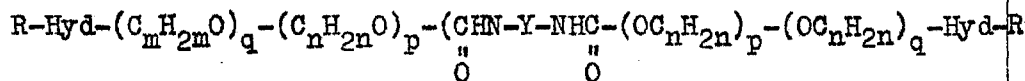
R significa un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo ó alcarilo C_{1-18} , que en caso dado puede estar sustituido por halógeno, alquilo, $-NO_2$ ó $-CN$, R' tiene la definición de R o significa el resto $-(C_mH_{2m}O)_q-(C_nH_{2n}O)_p-X$; R'' y R''' significan un resto alquilo C_{1-4} , arilo, ó juntos forman un resto cicloalquilo C_{5-6} y n y m significan un número entero de 2 a 6 y p y q significan 0 ó un número entero de 1 a 50, preferentemente 5 a 30, debiendo como mínimo p ó q ser >0 ; y en una segunda etapa, las soluciones o fusiones de hilado obtenidas, se impulsan, mediante una bomba, a la tobera de hilado, se conforman, se coagulan, se extraen y se bobinan o pliegan sobre bandejas.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora un 0,5 - 15 % en peso de poliéteres conteniendo anillos de hidantoina, de fórmula:



X, Hyd, n, m, p y q se definen como anteriormente e Y significa un resto hidrocarburo bivalente C_{2-18} , que en caso dado puede estar sustituido por halógeno, alquilo, $-NO_2$ ó $-CN$.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora un 0,5 - 15 % en peso de poliéteres conteniendo anillos de hidantoina, de fórmula:



donde Y, Hyd, R, n, m, p y q se definen como anteriormente.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque los polímeros se componen de homo o copolímeros del acrilonitrilo.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, ca

ME



racterizado porque los polímeros se componen de homo ó copo-
liamidas alifáticas.

5

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3,
caracterizado porque los polímeros se componen de poliésteres.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3,
caracterizado porque los polímeros se componen de poliuretanos.

10

8ª.- Procedimiento para la producción de fibras, hilos
y láminas de material sintético, tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

20 ABR. 1974

Madrid

15

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GONZÁLEZ V. MESET
p. p. Firmado: L. Goata Fernández

ME