



ESPAÑA

19 ES	21	22	10 A1
NUMERO		7449158	
FECHA DE PRESENTACION			

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
SHO-50.77688	24 Junio 1.975.	JAPON

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS COMPOSICIONES ACUOSAS DE REVESTIMIENTO"

71 SOLICITANTE (ES)
CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
4370 MARL (Alemania).- Kreis Recklinghausen

72 INVENTOR (ES)
Ryuji KITA.

73 TITULAR (ES)
CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

74 REPRESENTANTE
DON JAIME ISERN CUYAS, Abogado y Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a procedimiento para la preparación de nuevas composiciones acuosas de revestimiento - que poseen excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y al agua.

5.

Las pinturas acuosas empleadas en el revestimiento por - electrodeposición, pinturas a broche, revestimiento por atomizador y similares, han sido recientemente muy apreciadas en el mercado, debido a que las pinturas acuosas son seguras y económicas y son capaces de formar películas delgadas y uniformes.

10.

Es conocido por otra parte el uso de aceites secantes naturales tales como aceites de linaza, resinas alquídicas ó resinas epoxyésterm etc. como polímeros de partida para vehículos de estas pinturas acuosas. Por otra parte, con los progresos más recientes de los desarrollos técnico, se ha encontrado que los aceites secantes naturales pueden ser sustituido por polibutadienos líquidos tales como un polibutadieno líquido que contenga el 80% ó más de enlaces 1,2 (Boletín de Patentes Japonés núm. 46-954),

15.

un polibutadieno líquido que contenga el 50% ó más, especialmente el 75-85%, de enlaces 1,4 (Patente U.K. número 1,102.652) y un polibutadieno líquido que contenga el 50% ó mas de enlaces cis-1,4 (Boletín de Patentes Japonés núm. 50-1580), los cuales se hacen reaccionar con un compuesto  $\alpha, \beta$ -dicarboxílico insaturado, típicamente anhídrido maléico, y después es neutralizado

20.

por lo menos parcialmente con un compuesto básico, con el fin de hacer el producto de adición soluble o dispersable en agua.

25.

Estas composiciones, sin embargo, poseen ventajas y desventajas respecto de las propiedades de las películas. Por ejemplo, cuando un polibutadieno que contiene predominantemente enlaces 1,2 es utilizado como material de partida de una composición, -

30.

tal composición ofrecerá películas de alta dureza y resistencia al agua, mientras que, por otra parte, son de baja resistencia a la corrosión, mientras que la composición es de una viscosidad tan alta que se presentan dificultades en su manipulación y trabajo.

5. Cuando un polibutadieno que contiene predominantemente enlaces cis-1,4 es utilizado como polímero de partida de una composición, tal composición de revestimiento ofrecerá películas de alta resistencia a la corrosión, pero de relativamente baja dureza y resistencia al agua. Por otra parte, se han hecho ensayos para subsanar las respectivas desventajas que se han citado, mediante la utilización de proporciones adecuadas de una mezcla de tales polibutadienos. Como ejemplo, se ha desarrollado una técnica en la que un polibutadieno que contiene predominantemente enlaces 1,2 se ha utilizado en combinación con otros polibutadienos que contienen predominantemente enlaces 1,4, como por ejemplo enlaces cis-1,4 (publicación provisional de la Patente Japonesa núm. 48-25732). Esta técnica proporciona una composición de enfriamiento que da películas mejoradas en cuanto a la resistencia frente al agua se refiere en comparación con las películas obtenidas cuando se utiliza solo el 1,2-polibutadieno sin embargo, este perfeccionamiento en las propiedades de la película, el cual ha sido producido por medio del uso combinado de dos tipos de polibutadienos, ha probado que las películas obtenidas de este modo solo muestran propiedades intermedias de ambos polibutadienos. Ha resultado imposible obtener películas que estén dotadas de la alta resistencia a la corrosión conseguida cuando se utiliza cis-1,4-polibutadieno y alta resistencia al agua conseguida cuando se utiliza 1,2-polibutadieno.

10.

15.

20.

25.

30. Un primer objeto de esta invención consiste en el hecho de

10 7 1978

proporcionar composiciones acuosas de revestimiento que sean capaces de formar películas de resistencia superior a la corrosión y al agua.

5. Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar composiciones acuosas de revestimiento que sean capaces de formar películas de dureza, adhesión y resistencia al impacto superiores.

Otro objeto más de la invención, consiste en proporcionar composiciones acuosas de revestimiento que posean excelentes características de electrodeposición.

10. Los objetos mencionados con anterioridad respecto de esta invención pueden ser conseguidos mediante la utilización vehículo de dichas composiciones acuosas de revestimiento, de una resina soluble en agua ó dispersable en agua, preparada por la neutralización al menos parcial, por medio de un compuesto básico,

15. de un producto de adición de un compuesto  $\alpha, \beta$ -dicarboxílico insaturado y un polímero de butadieno, que tenga un peso molecular medio que sea un número comprendido entre 400 y 10.000 y que contenga 40 - 75% de enlaces cis-1,4 el 15% ó menos de enlaces trans-1,4 y el 20-50% de enlaces 1,2 en las unidades de butadieno que forman la cadena del polímero.

20. El polímero de butadieno utilizado en la presente invención es un homopolímero de butadieno ó un copolímero que posea un peso molecular medio que sea un número comprendido en 400 - 10.000, preferiblemente entre 500-4.000, y que contenga 40-75%, con preferencia 45-70%, de enlaces cis-1,4, el 15% ó menos, con preferencia al 12% ó menos, de enlaces trans-1,4 y el 20-50%, con preferencia 25-45%, de enlaces 1,2 en las unidades de butadieno que forman la cadena del polímero. Cuando un copolímero de butadieno es utilizado, se prepara copolimerizando butadieno con, por

30. ejemplo, estireno, isopreno ó 1,3-pentadieno, de modo que los

efectos de esta invención no se ven intrínsecamente alterados. Tales copolímeros contienen al menos el 50%, con preferencia el 70%, y aún mas preferiblemente el 90% ó más en peso, de unidades derivadas del butadieno. Resulta especialmente recomendable utilizar un homopolímero de butadieno.

5.

Los polímeros de butadieno de este tipo pueden ser preparados por medio de la polimerización del 1,3-butadieno ó una mezcla de 1,3-butadieno y comonomeros en presencia de un catalizador del tipo Ziegler consistente en un compuesto orgánico de aluminio, un compuesto de cobalto y un compuesto orgánico de fósforo (Boletín de Patentes número 50-2628). Esta invención, sin embargo, no queda limitada por el método de preparación de tales polímeros de butadieno, en particular. No obstante, no es deseable utilizar un polímero de butadieno que tenga un peso molecular medio que

10.

sea un número de menor que 400, puesto que en este caso, las películas obtenidas tendrían una suavidad pobre y unas propiedades mecánicas considerablemente bajas y, por el contrario, utilizar un polímero de butadieno que tenga un peso molecular medio que sea un número de más de 10.000, puesto que en este caso, sería difícil hacerlo reaccionar con un compuesto  $\alpha, \beta$ -carboxílico insaturado u obtener una composición de revestimiento adecuada para pinturas debido a la alta viscosidad de la solución del agua.

15.

20.

En esta invención, es un factor muy importante utilizar un polímero de butadieno cuyos porcentajes de enlaces cis-1,4, enlaces trans-1,4 y enlaces 1,2 contenidos en las unidades de butadieno que forman la cadena del polímero, queden respectivamente, dentro de los márgenes mencionados con anterioridad. En otras palabras, cuando el contenido de enlaces 1,2 es menor del 20% incluso si el contenido de enlaces cis-1,4 es del 40-75%, la composición obtenida de este modo será menor en cuanto a su resistencia.

25.

30.

al agua se refiere. Por el contrario, cuando el contenido de enlaces 1,2 sea mayor que el 50%, la composición poseerá una menor suavidad de la película. Por otra parte, cuando el contenido de enlaces cis-1,4 sea menor del 40% ó el contenido de enlaces trans-1,4 exceda el 15% incluso en el caso de que el contenido de enlaces 1,2 sea del 20-50%, la composición obtenida de este modo será inferior respecto de la resistencia al agua y a la corrosión así como también será inferior en suavidad y dureza.

5.

10.

Los productos de adición de un polímero de butadieno y un compuesto  $\alpha, \beta$ -dicarboxílico insaturado, los cuales son empleados en esta invención, pueden ser fácilmente preparados, con respecto al método usual, haciendo reaccionar una mezcla de 100 - partes en peso de un polímero de butadieno y de 5 a 50 partes en peso, con preferencia 10-30 partes en peso, de un compuesto

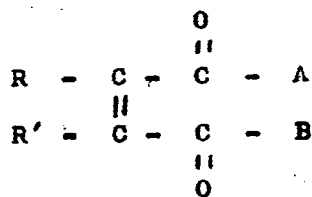
15.

-dicarboxílico insaturado durante un tiempo comprendido entre 0,5 y 10 horas en presencia ó en ausencia de un diluyente, un acelerador de la reacción y un preventivo. Al reaccionar 1,2-polibutadieno con un compuesto  $\alpha, \beta$ -dicarboxílico insaturado, es conocido por otra parte que la reactividad entre las dos sustancias es completamente baja. Por otra parte, el polímero de butadieno utilizado en esta invención posee una excelente reactividad con los compuestos  $\alpha, \beta$ -carboxílicos insaturados, de modo que la reacción se completara en un corto período de tiempo sin que ocurra la gelificación.

20.

25.

Los compuestos  $\alpha, \beta$ -carboxílicos insaturados utilizados en la presente invención se representan mediante la fórmula general:



5. en la que R y R' se eligen del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno y un grupo alquilo y en la que A y B se eligen del grupo formado por un grupo hidroxilo, un grupo alkoxi y un enlace -O- formado por A y B juntos, teniendo en cuenta que A y B no pueden ser simultáneamente un grupo alkoxi.

10. Como compuesto  $\alpha, \beta$ -carboxílico insaturado, resulta normalmente apropiado utilizar un compuesto con un número de átomos de carbono de 8 y menos, tal como el ácido maléico, el ácido cloromaléico, el ácido fumárico, el ácido citracónico, el anhídrido maléico, el anhídrido cloromaléico, el anhídrido citraconico, el anhídrido 1,2-dietilmaléico, el maleato de monometilo y el maleato de monoetilo. De entre ellos, el anhídrido maléico es el mas recomendable en términos de economía y calidad.

15. El producto de adición del polímero de butadieno y el compuesto  $\alpha, \beta$ -carboxílico insaturado pueden hacerse solubles o dispersables en agua por medio de, con arreglo al método normal, neutralizar al menos parcialmente dicho producto de adición con un compuesto básico, tal como una amina orgánica, amoniaco ó un compuesto alcalino inorgánico. Ejemplos de compuestos básicos son etilamina, etilmetilamina, dietilamina, trietilamina, butilamina terciaria, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilaminoetanol, N-metil morfolina, amoniaco acuoso, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato amónico, carbonato de sodio y carbonato de calcio. Antes, durante ó después de la naturalización, es posible añadir un alcohol, tal como el metanol,

20. etanol, propanol, butanol, etilcellosolve, butilcellosolve, y

25.

30.

zado en esta invención puede ser mezclado con otros materiales ampliamente conocidos.

5. Las composiciones acuosas de revestimiento obtenidas de este modo por medio de la presente invención, son capaces de formar películas, que no solo son superiores en cuanto a resistencia a la corrosión y el agua, sino también resultan favorables en propiedades tales como dureza, adhesión, resistencia al impacto y flexibilidad. Estas muestran excelentes propiedades de agitación, así como drenaje en el revestimiento por electrodeposición. Como pintura de electrodeposición en particular, 10. las composiciones acuosas de revestimiento de esta invención proporcionan un rendimiento altamente mejorado en comparación con las pinturas basadas en otros polibutadienos líquidos, tales como el cis-1,4-polibutadieno como materiales de partida.

15. La presente invención será mejor comprendida por medio de los siguientes ejemplos en los que todas las partes en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1.- Preparación de la muestra A:

20. Un polibutadieno líquido fué sintetizado por polimerización de 1,3-butadieno en una solución de benceno a 50 °C, con octoato de cobalto, dietil cloruro de aluminio, agua y fosfito de trifenil como catalizador. Se encontró que este polibutadieno presentaba un peso molecular medio de 2020, determinado por medio de un osmómetro de presión de vapor, una viscosidad de 1600 centipoises a 30°C, un contenido de enlaces cis-1,4 del 54%, un 25. contenido de enlaces trans-1,4 del 10%, y un contenido de enlaces 1,2 del 36%, determinados por espectro de absorción de infrarrojos.

30. 100 partes de este polibutadieno fueron mezcladas en un frasco de cuatro cuellos, con 10 partes de xileno, 0.04 partes

de acetilacetona y 0.6 partes de solución de naftanato de cobre (5% de contenido de cobre). Esta mezcla fué calentada mientras se hacia borbotear una corriente de nitrógeno en la misma. Cuando la temperatura interna habia alcanzado los 100 °C, se añadieron 17 partes de anhídrido maléico aumentando la calefacción.

5. Cuando la temperatura hubo alcanzado los 190 °C, la temperatura se mantuvo durante 3 horas más y se confirmó que en el baño no existia anhídrido maléico sin reaccionar. Entonces, la reacción se dió por terminada y el xileno se recogió a presión reducida.

10. Ejemplo 2.- Preparación de la muestra B:

62 partes de un polibutadieno líquido preparado por h u e l s Polyoil-110; de pso molecular medio 1.600; contenido de enlaces cis-1,4: 74%; contenido de enlaces trans -1,4: 25%; contenido de enlaces 1,2: 1%), el cual contenia pocos enlaces 1,2 y predominaban los enlaces 1,4, se mezclaron con 38 partes de un polibutadieno líquido, que contenia predominantemente enlaces 1,2 (preparado por Nippon Soda, NISSO PB, B-2000; de peso molecular medio: 2000; contenido de enlaces 1,2: 91% contenido de enlaces trans-1,4: 9%), hasta formar una mezcla uniforme. Del mismo modo que en el caso de la muestra A, 100 partes de esta mezcla se hicieron reaccionar con 17 partes de anhídrido maléico para obtener un producto de adición.

15.

20.

Ejemplo 3.- Preparación de la muestra C:

Mediante la utilización de un polibutadieno líquido, que contiene predominantemente ambos enlaces 1,2 y enlaces trans-1,4 en aproximadamente la misma cantidad (preparada por Lithium Corp Lithene PM; de peso molecular: 1300; contenido de enlaces cis-1,4: 15%; contenido de enlaces trans-1,4: 40%; contenido de enlaces 1,2: 45%), se obtuvo un producto de adición de la misma manera que en el caso de la muestra A a partir de 100 partes del

25.

30.

polibutadieno y 17 partes de anhídrido maléico.

Ejemplo 4.- Preparación de la muestra D:

5. Un polibutadieno líquido fué sintetizado por polimerización del 1,3-butadieno en una solución de benceno a 50 °C, con octoato de cobalto, dietil cloruro de aluminio, agua y trifenilfosfina como catalizador. Este polímero se encontró que tenía un peso molecular medio de 1640, una viscosidad de 1430 centipoises a 30 °C, un contenido de enlaces cis-1,4 del 34%, un contenido de enlaces trans-1,4 del 8% y un contenido de enlaces 1,2 del 58%. De la misma manera que en el caso de la muestra A, se obtuvo un producto de adición a partir de 100 partes de este polibutadieno y 17 partes de anhídrido maléico.

10. Ejemplo 5.- Preparación de la muestra E:

15. Invirtiendo las proporciones de la mezcla de los dos polibutadienos utilizados en la muestra B, 38 partes del polibutadieno líquido (Polyoil-110) que contenía predominantemente enlaces cis-1,4, fueron mezclados con 62 partes del polibutadieno (NISSO-PB B 2000) para preparar una mezcla, de la que 100 de la misma se hicieron reaccionar de igual modo que en el caso de la muestra A, con 17 partes de anhídrido maléico para obtener el producto de adición.

20. Ejemplo 6.- Preparación de la muestra F:

25. Del mismo modo que en el caso de la muestra A, se obtuvo un producto de adición a partir de 100 partes del polibutadieno líquido citado (polyoil-110) que contenía predominantemente enlaces cis-1,4 y 17 partes de anhídrido maléico.

30. Ejemplo 7.- Preparación de la muestra G:

Un polibutadieno líquido fué sintetizado por polimerización del 1,3-butadieno en una solución de benceno a 50 °C, con octoato de cobalto, dietil-cloruro de aluminio, agua y trifenilfos

fito como catalizador. Se encontró que este polímero tenía un peso molecular medio de 8500, con un contenido de enlaces cis-1,4 del 79%, un contenido de enlaces trans-1,4 del 6% y un contenido de enlaces 1,2 del 15%. Se obtuvo un producto de adición a partir de 100 partes de este polibutadieno y 17 partes de anhídrido maléico de la misma manera que en el caso de la muestra A.

Ejemplo 8.- Ensayos de las muestras A-G:

Se removieron 85 partes de cada uno de los polibutadienos modificados (resinas A hasta G) a 60°C durante 30 minutos con tantas cantidades de trietilamina, que correspondían a cada - equivalente carboxílico de la resina aproximadamente 0,8 amino-equivalentes. La mezcla se diluyó con 15 partes de butil-celolve, removiéndose durante 2 minutos y a continuación diluyéndose acto seguido en agua destilada removiéndose continuamente.

Se regularon dispersiones acuosas con un contenido de sustancias sólidas de aproximadamente 10% por peso y valores de pH de 7,5 hasta 8,5.

Con las formulaciones A'-G' de la pintura acuosa obtenida de este modo, utilizada como material de electrodeposición, se sometieron placas de acero brillante no tratadas, ánodo, a una corriente directa aplicada durante un tiempo de 2 minutos bajo condiciones de 25 °C de temperatura y 7 cm de distancia interpolar. Después, las láminas enfriadas se sacaron, fueron limpiadas con agua, secadas por medio de aire y calentadas a 170 °C durante un tiempo de treinta minutos. Las propiedades de las películas obtenidas de esta forma y el poder de formación durante la operación de revestimiento electroforético se muestran en la Tabla I.

TABLA I

	Inventación	Control					
Composiciones de re-	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'
Muestra	A	B	C	D	E	F	G
Tensión (voltios)	100	100	100	60	100	100	100
Poder de formación	100	95	100	100	100	80	100
Propiedades de la película	28	26	30	23	18	28	25
Espesor (u)	o	o	x	x	o	o	o
Apariencia 1	4H	H	3B	5H	4H	B	F
Dureza al rayado	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Valor de corte transversal	6	8	2,5	8	8	6,5	6
Valor Erichsen (mm)	6	10x	10x	2	2	10x	10x
Propiedad de doblado (mm $\phi$ )	500x40	500x40	500x50	500x40	1000x35	500x30	500x30
Resistencia al impacto (1/2xex)	240	38	98	160	64	240	240
Resistencia al rayado	300	144	44	240	240	80	95
Resistencia al agua							

- 1) La marca "o" indica un caso en el que la película es plana y de superficie suave y la "x" un caso en el que se aprecian arrugas y desigualdades.
- 2) Tiempo requerido para la anchura de la corrosión alcance 3 mm. con un 5% atomizado a 35 °C.
- 3) Tiempo requerido para que las arrugas y desigualdades aparezcan mientras que está siendo sumergido a 40 °C.

De estos resultados se observa que las composiciones de enfriamiento de la presente invención formarán películas que tengan resistencia superior a la corrosión y al agua así como también excelentes propiedades respecto a dureza y adhesión. Sin embargo, la composición B preparada mediante la utilización de cis-1,4-polibutadieno y 1,2-polibutadieno y 1,2-polibutadieno en combinación, posee insuficiente resistencia a la corrosión y al agua y se ha encontrado que es altamente inferior en otras propiedades.

5.

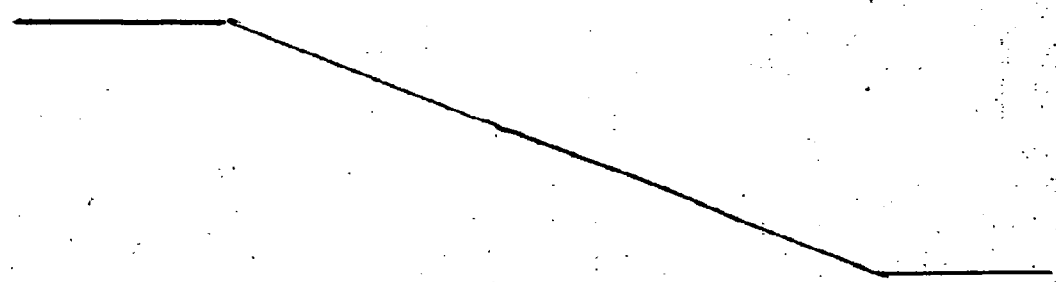
10.

Ejemplo 9.- Ensayos de las muestras A y F:

Cada una de estas muestras A y F obtenidas con relación a los Ejemplos de referencia se hicieron reaccionar con dietilamino-etanol en una cantidad de aproximadamente 0.6 equivalentes por cada equivalente de carboxilo y después fueron mezcladas con agua destilada en una cantidad tal como para obtener una dispersión en agua con una concentración de sólidos se añadieron 150 partes de minio, 0.03 partes como cobalto metálico, de naftanato de cobalto, 0.5 partes como plomo metálico, de naftanato de manganeso. La mezcla resultante fué agitada por medio de un dispositivo de dispersión de pigmentos para una pintura de minio acuosa, la cual se aplicó después a una pieza de placas de acero mate sin tratar por medio de un aplicador de 100 y secada a temperatura ambiente. Los resultados son los que se muestran en la Tabla 2 que sigue.

15.

20.



1971

	Invencción	Control
Composiciones de revestimiento	H	I
Muestra	A	F
Tiempo de fraguado al tacto	45	40
Tiempo de endurecimiento (horas)	3,5	3,5
Propiedades de la película después de transc. 24 horas	30	31
Espesor de la película ( $\mu$ )	F	B
Dureza al rayado		
Valor de corte transversal	100/100	100/100
Propiedad del doblado (mm $\phi$ .)	4	6
Resistencia al impacto Du Pont (1/2' x g x cm)	500x40	500x30
Resistencia al agua (horas)	> 400	300
Atomizado de ClNa al 5% (horas).	> 400	>400

A partir de estos resultados, se puede apreciar que la composición H es superior en dureza, flexibilidad, resistencia al impacto y resistencia al agua en comparación con el material de revestimiento (Composición I) obtenida a partir de cis-1,4-polibutadieno, que como se sabe, posee unas excelentes propiedades como pintura acuosa de secado por aire.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud japonesa nº SHO-50.7768,8 depositada el 24 de Junio de 1.975, y

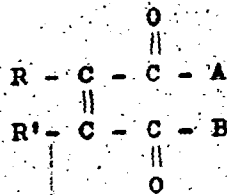
5. que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

10. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevas composiciones acuosas de revestimiento, caracterizado porque en su realización comprende en una primera fase, hacer reaccionar un compuesto  $\alpha, \beta$  -dicarboxílico insaturado en una proporción preferentemente comprendida entre 10 y 30 partes en peso, con 100 partes en peso de un polímero de butadieno, con un peso molecular medio entre 400 y 10.000 y que contiene 40-75% de enlaces cis-1,4, 15%, 6 menos, de enlaces trans-1,4 y 20-50% de enlaces 1,2 en las unidades de butadieno que forman la cadena del citado polímero, y en una segunda fase del proceso, neutralizar al menos parcialmente, el aducto resultante de la reacción anterior, con un compuesto básico solubilizante o dispersante en agua, 20. seleccionado entre una amina orgánica, amoníaco o un hidróxido o carbonato alcalino inorgánico, para, finalmente formar una composición que comprende 5 a 60% del citado aducto solubilizado o dispersado con los materiales de vehículo, resinas y pigmentos usuales en las citadas composiciones de revestimiento.

25. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se selecciona como polímero de butadieno, formador del aducto en la primera fase del proceso, un homopolímero del mismo o un copolímero de butadieno con estireno, isopreno, o 1,3-pentadieno, que contiene al menos el 50%, preferentemente el 70% y especialmente el 90% o más, en peso, 30. de unidades derivadas de butadieno.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por seleccionarse en su realización como compuestos  $\alpha, \beta$ , -dicarboxílicos insaturados, así mismo formadores del aducto en la primera fase del proceso, los que se representan por

5. la fórmula



10. en la que R y R' se eligen del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno y un grupo alquilo

15. y A y B se eligen del grupo formado por un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi y un enlace -O- formado por A y B no pueden ser simultáneamente un grupo alcoxi.

4.- Procedimiento para la preparación de nuevas composiciones acuosas de revestimiento.

20. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 17 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 23 de Junio de 1976

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

25. p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO