

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



1975  
COMERCIAL

19	ES	11	NUMERO	459381	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	7 MAR 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		75.39690	24 de diciembre de 1.975		Francia.-

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento de preparaci3n de composiciones a base de grupos 6teres.

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC INDUSTRIES.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	22, Avenue Montaigne, 75-PARIS 86me, Francia.

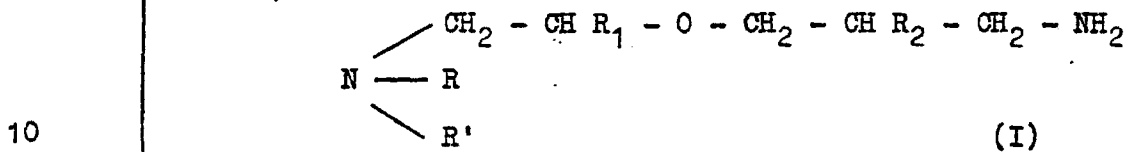
72	INVENTOR (ES)
	Paul COLLET, Ing.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don Jos6 Miguel Gom6z-Acebo y Pombo

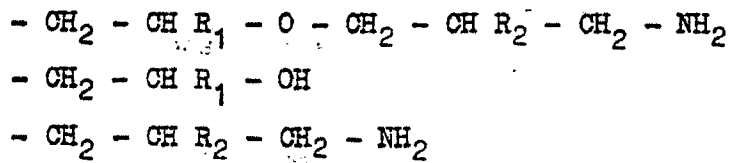
La presente invención tiene por objeto la preparación de nuevas composiciones a base de poliaminas de grupos éteres.

5 Las composiciones a base de poliaminas de grupos éteres, objeto de la invención, se caracterizan porque contienen al menos una de las poliaminas de grupos éteres de fórmula:

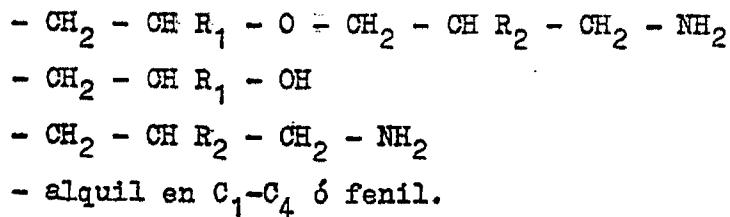


fórmula en la que:

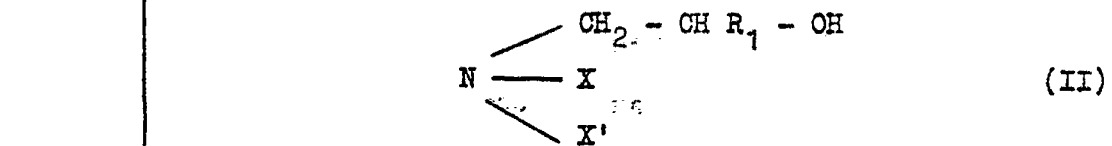
- 15
- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son similares o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un radical metil,
  - R representa un radical



- 20
- R' representa un radical



25 Las composiciones pueden prepararse por cianoetilación de al menos una alcanolamina de fórmula:



fórmula en la que:

- X representa - un átomo de hidrógeno

ó - un radical - CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - OH

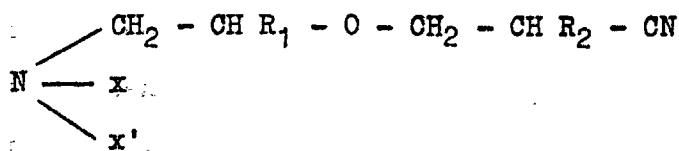
- X' representa - un átomo de hidrógeno

5 - un radical -CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - OH

- un radical alquil en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó fenil

por acrilonitrilo o metacrilonitrilo, seguida de una hidrogenación del o de los nitrilos obtenidos de fórmula:

10



fórmula en la que:

- x representa un radical:

15

- CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH R<sub>2</sub> - CN

- CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - OH

ó - CH<sub>2</sub> - CH R<sub>2</sub> - CN

- x' representa un radical:

- CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - O - CH<sub>2</sub> - CH R<sub>2</sub> - CN

20

- CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - OH

- CH<sub>2</sub> - CH R<sub>2</sub> - CN

- alquil en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó fenil.

Entre las alcanolaminas utilizables se pueden citar: las monoalcanolaminas como la monoetanolamina y la monoisopropanolamina; las dialcanolaminas tales como la dietanolamina; la diisopropanolamina; las N-alquildialcanolamina tales como la N-etildietanolamina; la N-etildiisopropanolamina; las N-fenildialcanolaminas como las N-fenildietanolamina y N-fenildiisopropanolamina; las N-monoalquilmonoalcanolaminas

25

tales como la N-metilmonoetanolamina; las N-monofenilmonoalcanolaminas como las N-fenilmonoetanolamina y N-fenilmonoisoopropanolamina; las trialcanolaminas como la trietanolamina; la triisopropanolamina.

5 Las alcanolaminas preparadas son la trietanolamina y la N-etil-dietanolamina.

La cantidad de acrilonitrilo o metacrilonitrilo a poner en práctica para preparar las poliaminas de grupos éteres, objeto de la invención, es dependiente del número de funciones de hidrógeno móvil de la alcanolamina de fórmula II  
10 puesta en práctica y del tipo de poliamina de grupos éteres de fórmula I deseada.

Si una cianoetilación completa de la alcanolamina puesta en práctica se desea, resulta necesario una relación número de funciones de hidrógeno móvil/número de funciones nitrilos del acrilonitrilo o del metacrilonitrilo inferior o  
15 igual a 1: generalmente se utilizará de 1 a 1,2 moles de acrilonitrilo o de metacrilonitrilo por función de hidrógeno móvil de la alcanolamina.

Si una cianoetilación incompleta con vistas a preparar poliaminas de grupos éteres de fórmula I que lleva al menos un sustituyente  $\text{CH}_2 - \text{CH R}_1 - \text{OH}$  en nitrógeno, se desea, resulta necesario una relación número de funciones de hidrógeno móvil/número de funciones nitrilos del acrilonitrilo o del metacrilonitrilo superior a 1; generalmente si la  
25 alcanolamina de fórmula II puesta en práctica es una trialcanolamina, la relación molar trialcanolamina/nitrilo podrá estar comprendida entre 0,34 y 2; si la alcanolamina puesta en práctica tiene como fórmula:  $\text{NH} \left( \text{CH}_2 - \text{CH R}_1 - \text{OH} \right)_2$ , la relación molar alcanolamina/nitrilo podrá estar comprendida en  
30

tre 0,34 y 2; y si la alcanolamina puesta en práctica es un alquil o fenil dialcanolamina, la relación molar alcanolamina/nitrilo podrá estar comprendida entre 0,55 y 2.

5 La reacción de cianoetilación de la alcanolamina de fórmula II por acrilonitrilo o por metacrilonitrilo puede ser conducida según los procedimientos generales descritos en la literatura (The Chemistry of Acrylonitrile, 2ª edición Am. Cyanamid Corp New-York, 1958 p. 17 - H.A. BRUSON, Organic Reactions 1949, 5, 79-U.S. 2.326.721). Es efectuada habitualmente en presencia de un catalizador básico tal como sodio, 10 potasio, óxidos, hidróxidos, alcoholatos o amiduros de metales alcalinos; las bases de amonio cuaternario tales como el hidróxido de trimetilbencilamonio. La cantidad de agente alcalino a poner en práctica varía de 0,1 a 5 % con respecto al peso de alcanolamina ajustado. En general una cantidad inferior al 1 % es suficiente para provocar el efecto deseado. 15

La reacción de cianoetilación se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C, preferentemente entre 30 y 50°C.

20 La reacción puede ser conducida en presencia o no de un disolvente orgánico. A título de disolventes, se puede utilizar por ejemplo el benceno, el dioxano, la piridina, el acetonitrilo. Igualmente se puede efectuar la reacción en presencia de agua.

25 Durante la introducción de los reactivos, es preferible disolver o dispersar el catalizador en la alcanolamina eventualmente diluida por disolvente y adicionar el nitrilo en el medio bajo agitación.

30 El producto de cianoetilación obtenido anteriormente puede ser hidrogenado directa o eventualmente después del

aislamiento por cualquier medio apropiado. Se puede operar su reducción por los procedimientos usuales de reducción de los nitrilos HOUBEN-WEYL - Methoden der Organischen Chemie - 4<sup>a</sup> edición - Band XY/559 (1.957). La vía más corrientemente utilizada es la hidrogenación en presencia de catalizadores al níquel o cobalto depositados o no sobre soporte. Pero se utiliza más particularmente el níquel Raney o el cobalto Raney puesto en práctica en una proporción de 5 a 30 % con respecto al peso del nitrilo tratado.

Resulta ventajoso realizar la hidrogenación con tales catalizadores en amoníaco líquido o preferentemente en presencia de una base en medio acuoso u orgánico. Como agente básico, se puede utilizar hidróxido de bario, de sodio, de potasio o de litio o los hidróxidos de amonio cuaternario. La cantidad de base puesta en práctica expresada con respecto al peso de nitrilo tratado es de 1 a 30 % aproximadamente.

La hidrogenación puede desarrollarse en un disolvente orgánico inerte en las condiciones de la reacción. Se puede recurrir a alcoholes alifáticos inferiores como el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol; a dioles como el etanodiol-1,2, el propanodiol-2,2; a éteres óxidos como el éter etílico, éter butílico, dimetoxietano, tetrahydrofurano, dioxano; a éteres-óxidos parciales de compuestos polihidroxiados como el éter monoetílico (o monoetílico) del etilenoglicol.

La reacción puede ser realizada a una temperatura comprendida entre 30 y 100°C preferentemente entre 60 y 80°C y a una presión de hidrógeno de 10 a 200 bares; en general una presión de 20 a 30 bares es conveniente para efectuar la hidrogenación.

En la práctica el producto de cianoetilación es adicionado progresivamente en la suspensión del catalizador mantenido a la presión de hidrógeno elegida.

5 Después de la reacción de hidrogenación, el catalizador es separado, el agente básico es neutralizado, el disolvente es eliminado y las poliaminas pueden ser destiladas a presión reducida.

Se pueden citar entre las poliaminas de grupos éteres que responden a la fórmula I:

- 10 - la tris (oxa-3 amino-6 hexil) amina,  
- la N,N bis (oxa-3 amino-6 hexil) etilamina,  
- la N,N bis (oxa-3 metil-5 amino-6 hexil) etilamina,  
- la N (hidroxi-2 etil) N, N bis (oxa-3 amino-6 hexil) amina,  
- la N, N bis (hidroxi-2 etil) N (oxa-3 amino-6 hexil) amina,  
15 - la N (hidroxi-2 etil) N (oxa-3 amino-6 hexil) etilamina,  
- la N (hidroxi-2 etil) N (oxa-3 metil-5 amino-6 hexil) etilamina,  
- la tris (oxa-3 metil-5 amino-6 hexil) amina,  
- la N (hidroxi-2 etil) N, N bis (oxa-3 metil-5 amino-6 hexil) amina,  
20 - la N, N (hidroxi-2 etil) N (oxa-3 metil-5 amino-6 hexil) amina.

Las composiciones objeto de la invención, pueden ser utilizadas como intermediarios de fabricación de aditivos para aceites lubricantes y como catalizadores o agentes reticulantes en la síntesis de los poliuretanos.

25 Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo y no pueden ser considerados como un límite del campo y del espíritu de la invención.

EJEMPLO 1:

Preparación de la tris (oxa-3 amino-6 hexil) amina por hidrogenación de la tris (oxa-3 ciano-5 pentil) amina.

5 a) Preparación de la tris (oxa-3 ciano-5 pentil) amina.

En un reactor de vidrio de 3 litros provisto de una agitación mecánica, de un refrigerante ascendente, de una ampolla de colada y de un termómetro, -estando mantenido el conjunto bajo atmósfera de nitrógeno-, se cargan:

- 10 - 894 g (6 moles) de trietanolamina,  
- 9 cm<sup>3</sup> (0,09 moles) de una solución acuosa de sosa a 36°

Bé.

15 Después se cuele progresivamente en 1 hora 20 minutos, 954 g (18 moles) de acrilonitrilo en el medio reaccional fuertemente agitado y mantenido a una temperatura de 35-40°C.

20 Finalizada la adición del acrilonitrilo, se enfría la masa reaccional hacia los 20-25°C y después se neutraliza la sosa con ayuda de 10 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (densidad 1,19) y se separa el cloruro de sodio por filtración.

Se obtienen 1851 g de trinitrilo bruto que se presenta en forma de un líquido nítido amarillo claro.

b) Preparación de la tris (oxa-3 amino-6 hexil)amina.

25 En un autoclave de acero inoxidable de 3,6 litros equipado de un sistema de agitación de un circuito de inyección y de un termo-par, se carga bajo atmósfera de nitrógeno 600 cm<sup>3</sup> de una suspensión de níquel Raney en etanol absoluto que contiene 185 g de níquel Raney y después se añaden 3 cm<sup>3</sup>  
30 de una solución acuosa de sosa a 36° Bé. Después del cierre

del autoclave, se efectúa una purga con nitrógeno, y después hidrógeno. La agitación es entonces puesta en marcha, y se introduce en el autoclave hidrógeno hasta obtener una presión de 25 bares.

5 El autoclave es llevado a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  y después se inyecta en 4 horas 15 minutos, 616 g de trinitri-  
lo bruto en solución en  $600\text{ cm}^3$  de etanol absoluto, se enjua-  
ga en 20 mn el circuito de inyección por  $100\text{ cm}^3$  de etanol ab-  
soluta y se deja todavía reaccionar durante 30 mn.

10 Al cabo de este tiempo, el autoclave es refrigerado  
hacia los  $25^{\circ}\text{C}$  y después se desgasifica, se purga con nitró-  
geno y se abre.

15 La masa reaccional es recuperada y el reactor es la-  
vado 3 veces con  $200\text{ cm}^3$  de etanol. Se separa el catalizador  
por filtración y se obtienen 2070 g de filtrado nítido amari-  
llo claro. Se neutraliza la sosa cargada inicialmente con  
ayuda de  $3\text{ cm}^3$  de ácido clorhídrico ( $d = 1,19$ ) y después se  
concentra el filtrado por calentamiento ( $85-90^{\circ}\text{C}$ ) a presión  
reducida (15 mm de mercurio).

20 Se obtienen 555 g de amina bruta que son sometidos  
primeramente a una primera destilación a fin de separar los  
productos pesados. La destilación es efectuada en una calde-  
ra de 1 litro provista de una columna Vigreux.

25 Se recogen 421 g de líquido aceitoso que destila a  
una temperatura inferior a  $215^{\circ}\text{C}$  bajo, a lo sumo, 6 mm de mer-  
curio.

En una segunda etapa, se rectifica el líquido obte-  
nido en una caldera de 1 litro coronado de una columna guar-  
necida de anillos de vidrio.

30 Se recogen 275,9 g de tris (oxa-3 amino-6 hexil) ami

na que destila a 192 a 201°C bajo una presión de 2 mm y que tiene un índice de refracción  $n_D^{25}$  igual a 1,4822.

Mediante dosificación de nitrógeno según el método de KJELDHAL, se determina la pureza del producto que se eleva al 97,6 %.

EJEMPLO 2:

Preparación de la  $\left[ \text{N, N-bis (oxa-3 amino-6 hexil)} \right]$  etilamina por hidrogenación de la  $\left[ \text{N, N-bis (oxa-3 ciano-5 pentil)} \right]$  etilamina.

a) Preparación de la  $\left[ \text{N, N-bis (oxa-3 ciano-5 pentil)} \right]$  etilamina.

En una instalación tal como se describe en el ejemplo 1 se carga bajo atmósfera de nitrógeno:

- 1330 g (10 moles) de N-etildietanolamina,
- 10 cm<sup>3</sup> (0,1 mol) de una solución acuosa de sosa a 36° Bé.

Después se cuele progresivamente en 1 hora, 1060 g (20 moles) de acrilonitrilo en el medio reaccional bajo agitación y se mantiene a una temperatura de 35-40°C.

Adicionando el acrilonitrilo, se enfría la masa reaccional a 20-25 y después se neutraliza la sosa por 10,5 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (densidad 1,19) y se separa el cloruro de sodio por filtración.

Se obtienen 2386 g de dinitrilo bruto que se presenta en forma de un líquido nítido coloreado en amarillo.

b) Preparación de la  $\left[ \text{N, N-bis (oxa-3 amino-6 hexil)} \right]$  etilamina.

En un autoclave equipado como en el ejemplo 1 se carga bajo atmósfera de nitrógeno 600 cm<sup>3</sup> de una suspensión de níquel Raney en etanol absoluto que contiene 179 g de níquel Raney y después se añaden 3 cm<sup>3</sup> de sosa a 36° Bé. Después del

cierre del autoclave, se efectúa una purga con nitrógeno y después hidrógeno. La agitación es entonces puesta en marcha y se admite hidrógeno a una presión constante de 25 bares y calentamiento a 60°C.

5 A esta temperatura, se inyecta en 4 horas 10 minutos, 597,5 g de dinitrilo bruto en solución en 600 cm<sup>3</sup> de etanol absoluto.

10 La sucesión de las operaciones es conducida como anteriormente se ha descrito. Se obtienen 753,5 g de amina bruta que, después de una primera destilación, permite obtener 516,2 g de líquido aceitoso que destila a una temperatura inferior a 230°C bajo, a lo sumo, 5 mm de mercurio.

15 Después de la rectificación del líquido obtenido, se recogen 143,5 g de  $\left[ \text{N, N-bis (oxa-3 amino-6 hexil)} \right]$  etilamina que destila a 125 a 130°C bajo una presión de 1 a 3 mm de mercurio y que tiene un índice de refracción  $n_D^{25}$  de 1,4685.

La pureza del producto determinada por dosificación del nitrógeno se eleva al 98 %.

20 EJEMPLO 3:

Se introducen 300 g de trietanolamina (2 moles) y 3 ml de sosa comercial (36° Bé) en un matraz de 2 litros, provisto de un agitador central, de una ampolla de colada, de un refrigerante y de un termómetro. Se lleva la temperatura a 40°C y se cuele en 12 mn 102 g de acrilonitrilo (2 moles), manteniendo a la vez la temperatura a 40°C. Al final de la colada, se introducen rápidamente 3,5 ml de HCl 10 N. La mezcla obtenida es a continuación hidrogenada en las condiciones siguientes:

30 Se carga en un autoclave de 3,6 litros agitado por

un ancla central, 154 g de níquel Raney en suspensión en 700 cm<sup>3</sup> de etanol y 12 ml de sosa (36° Bé). Después del cierre del autoclave, se purga en nitrógeno y después en hidrógeno y se lleva la presión de hidrógeno a 40 bares y la temperatura a 60°C.

5

Se inyectan entonces 380 g de la mezcla de cianoetilación anteriormente obtenida en solución en 400 cm<sup>3</sup> de alcohol; la duración de la inyección es de 62 mn. Así pues se han absorbido 85 litros de hidrógeno, o sea 3,80 moles (condiciones T.P.N.), lo que representa el 101 % de la teoría.

10

Se deja el medio enfriar hasta la temperatura ambiente, se retira el bruto reaccional del autoclave, se filtra el catalizador; se espulsa el alcohol por destilación a presión atmosférica, y después, bajo 15 mn, hasta 130°C en una caldera.

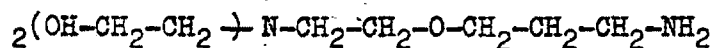
15

Se obtienen así 382 g de una mezcla que se analiza por cromatografía en fase gaseosa.

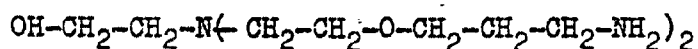
Se comprueba que esta mezcla está constituida por:

- 43 % de trietanolamina,
- 0,5 % de un producto de fórmula:

20



- 51 % de un producto de fórmula:



- 1,5 % de tris oxa-3 amino-6 hexilamina.

25

EJEMPLO 4:

La operación de cianoetilación descrita en el ejemplo 3 es realizada poniendo en práctica:

- 300 g de trietanolamina (2 moles),
- 212 g de acrilonitrilo (4 moles).

30

La operación de hidrogenación es realizada según el

método operatorio del ejemplo 3, en 493 g de la mezcla de cianoetilación obtenida, en 500 cm<sup>3</sup> de alcohol; el volumen de hidrógeno absorbido es de 190 litros de hidrógeno, es decir 7,8 moles (condiciones T.P.N.), lo que representa el 99 % de la teoría.

Después de la evaporación del alcohol, se obtienen 490 g de producto, cuya composición determinada por cromatografía en fase acuosa es la siguiente:

- trazas de trietanolamina (producto denominado "A"),
- trazas de N N bis (hidroxi-2 etil) N (amino-6 oxa-3 hexil) amina (producto denominado "B"),
- 79 % de N (hidroxi-2 etil) N N bis (amino-6 oxa-3 hexil) amina (producto denominado "C"),
- 21 % de tris oxa-3 amino-6 hexilamina (producto denominado "D").

Después de la neutralización de la sosa, son destilados 310 g de esta mezcla bajo 0,5 a 1 mm de mercurio.

Se recogen:

- 98 g de una fracción destilante a una temperatura inferior o igual a 189°C compuesta por:
  - 1 % de "B", 3 % de "A", 89 % de "C", 5 % de "D",
- 251 g de una fracción destilante entre 189 y 200°C y compuesta por:
  - 1 % de "B" y "A", 78 % de "C", 21 % de "D",
- 26 g de una fracción destilante entre 200 y 206°C y compuesta por:
  - 1 % de "B" y "A", 44 % de "C", 55 % de "D".

EJEMPLO 5:

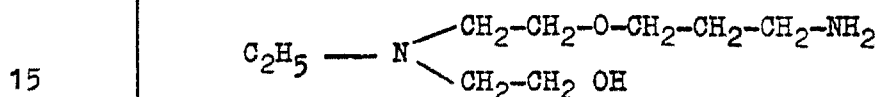
La operación de cianoetilación descrita en el ejemplo 3 es realizada poniendo en práctica:

- 532 g de etildietanolamina (4 moles),
- 282 g de acrilonitrilo (5,33 moles).

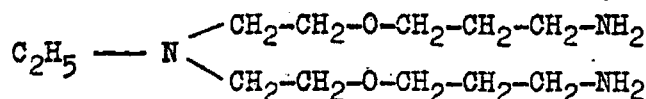
5 La operación de hidrogenación es realizada según el método operatorio del ejemplo 3, en 616 g de la mezcla de cianoetilación obtenida, en 800 cm<sup>3</sup> de alcohol. La cantidad de hidrógeno absorbida es de 107 litros, es decir 4,8 moles (condiciones T.P.N.), lo que representa el 90 % de la cantidad teórica.

10 Después de la filtración del catalizador y evaporación del alcohol se obtienen 620 g de mezcla cuya composición es la siguiente:

- 3 % de etildietanolamina,
- 51 % de un producto de fórmula:



- 44 % de un producto de fórmula:



EJEMPLO 6:

20 La operación de cianoetilación descrita en el ejemplo 3 se realiza poniendo en práctica:

- 532 g de etildietanolamina (4 moles),
- 141 g de acrilonitrilo (2,66 moles).

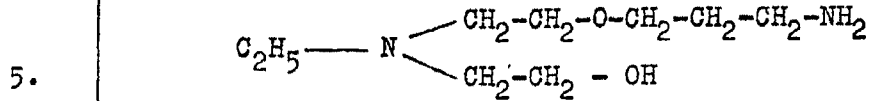
25 La operación de hidrogenación es realizada según el método operatorio del ejemplo 3, en 616 g de la mezcla de cianoetilación obtenida, en 700 m<sup>3</sup> de alcohol. La cantidad de hidrógeno absorbida es de 115 litros, es decir 5,13 moles (condiciones T.P.N.), es decir 96 % de la cantidad teórica.

30 Después de la filtración del catalizador y evaporación del alcohol, se obtienen 620 g del producto bruto, cuya

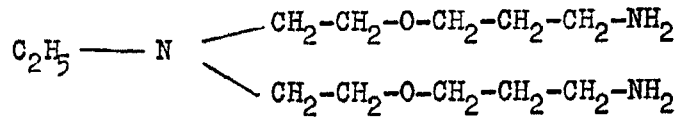
composición es la siguiente:

- 33 % de etoxidietanolamina,

- 55 % del producto de fórmula:



- 9 % del producto de fórmula:



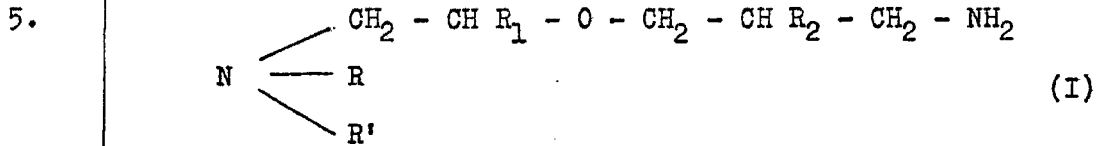
Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

10.

así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

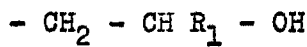
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de composiciones a base de grupos éteres, del tipo que contienen al menos una de las poliaminas de grupos éteres, de fórmula:

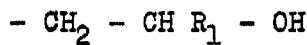
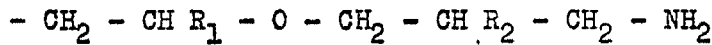


en la que: R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son similares o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un radical metil; R representa un radical:

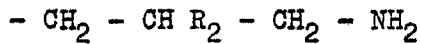
10.



R' representa un radical:



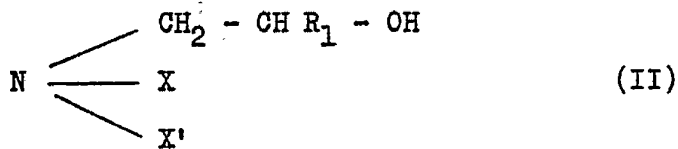
15:



- alquil en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenil;

caracterizado porque comprende las etapas de cianoetilar al menos una alcanolamina, de fórmula:

20.



en la que: X representa: un radical - CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - OH; X' representa: un átomo de hidrógeno, un radical -CH<sub>2</sub>-CH R<sub>1</sub> - OH o un radical alquil en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenil; con acrilonitrilo o metacrilonitrilo, seguida de una hidrogenación del o de los nitrilos obtenidos.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de cianoetilación se efectúa según una relación de funciones con hidrógeno móvil/número de funciones nitrilos superior a 1.

30.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque consiste en una cianoetilación de la trietanolamina por acrilonitrilo según una relación molar trietanolamina/acrilonitrilo comprendida entre 0,34 y 2, seguida de una hidrogenación del o de los nitrilos obtenidos.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando la composición contiene N etil N (hidroxi-2 etil) N (amino-6 oxa-3 hexil) amina, la cianoetilación de la etildietanolamina por acrilonitrilo se efectúa según una relación molar etildietanolamina/acrilonitrilo comprendida entre 0,55 y 2, seguida de una hidrogenación de los nitrilos obtenidos.

15. 5.- Procedimiento de preparación de composiciones a base de grupos éteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 de Mayo 1977

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

