

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

**CONCEDIDA**  
**PATENTE DE INVENCION**

18 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	484.271	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	18-11-77.	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
743.380	19-11-76	EE.UU. DE A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08 G	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIAMINAS AROMATICAS MULTI-NUCLEARES.

71 SOLICITANTE (S)
MOBAY CHEMICAL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Penn Lincoln Parkway, West, Pittsburgh, PA 15205, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Willi Eifler

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

UNE A-4 MOD. 3106

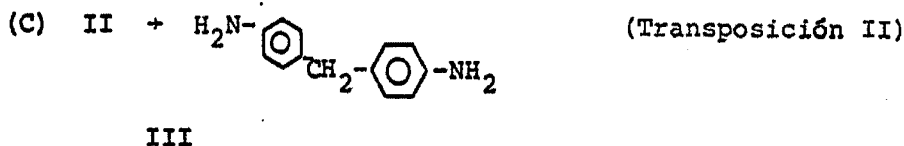
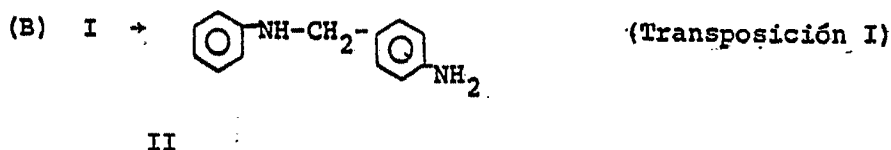
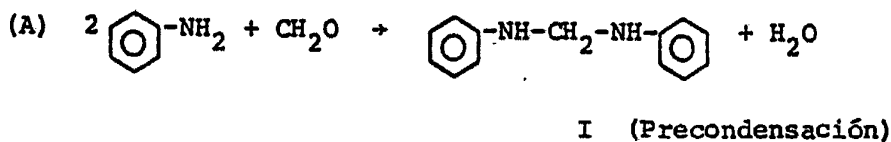
5 JUL. 1978  
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Las poliaminas aromáticas multi-nucleares, particularmente los tipos metileno-dianilina, con viscosidades superiores a 150 cps a 80°C, son muy útiles como materias primas para la producción de poliisocianatos. Estas poliaminas se producen en general por pre-condensación de una amina aromática y formaldehído, en presencia de un catalizador ácido acuoso y sometiendo a continuación la mezcla resultante a una etapa de condensación o transposición final para producir una mezcla de condensación ácida, siendo recuperado el producto final de dicha mezcla.

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

La secuencia de reacción implicada se produce del siguiente modo (con fines ejemplificativos, se muestra anilina y formaldehído):



Las tres reacciones se pueden presentar en prácticamente una etapa o se pueden llevar a cabo en etapas múltiples.

15.

Los productos viscosos indicados anteriormente se pueden obtener mediante la condensación, catalizada con ácidos, de una amina aromática y formaldehído, en proporciones

- molares inferiores a 1,7:1 (amina:HCHO). Igualmente, se pueden emplear mayores proporciones molares a condición de que la mezcla de precondensación inicial no se deje pasar a través de un perfil de temperatura homogénea para alcanzar la temperatura de la reacción final de transposición o condensación, próxima a los 100°C.
- 5.
- Sin embargo, ambos procedimientos anteriormente indicados traen consigo problemas en relación con la instalación y calidad del producto. Puesto que la precondensación de la amina aromática y formaldehído en presencia de un catalizador ácido debe efectuarse a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, inferiores a 60°C) con el fin de obtener una buena calidad de producto, se ha encontrado que las proporciones molares de amina a formaldehído inferiores a 1,7:1 producen una mezcla de reacción que, debido a su consistencia pastosa, causa serios problemas de obstrucción en un proceso de funcionamiento continuo. Si la temperatura de precondensación se eleva con el fin de resolver los problemas físicos, la calidad del producto final es pobre debido a la formación excesiva de subproductos, tales como aminas secundarias.
- 10.
- 15.
20. Por otro lado, si se utilizan proporciones de amina a formaldehído superiores a 1,7, la mezcla precondensada relativamente fría (por ejemplo, inferior a 60°C) debe mezclarse instantáneamente con producto de reacción caliente (por ejemplo, a unos 100°C) en la etapa de condensación final, con el fin de obtener la viscosidad deseada en el producto final. Este procedimiento conduce también a una formación excesiva de subproducto, particularmente aminas secundarias poliméricas.
- 25.
30. En consecuencia, parece ser que sería deseable un calentamiento gradual de la mezcla precondensada. Sin embargo, este calentamiento gradual disminuirá la viscosidad la

cual, y según el estado actual de la técnica, solamente puede aumentarse disminuyendo la proporción de amina a formaldehído, lo cual causará de nuevo problemas de ensuciamiento en la instalación.

De este modo, uno de los problemas con los cuales se enfrenta la

5. técnica actual reside en la producción de poliaminas relativamente altamente viscosas aplicando un calentamiento gradual después de la etapa de precondensación, sin disminuir la proporción molar de amina a formaldehído en un grado tal que la instalación tienda a ensuciarse. Por consiguiente, un objeto de la presente invención es resolver los diversos problemas encontrados en la técnica actual.

Los dibujos ilustran esquemáticamente dos formas de realización de la presente invención.

15. Se ha encontrado ahora que muchos de los problemas anteriormente indicados se pueden resolver fácil y económicamente reciclando una porción del producto de condensación ácido, totalmente condensado o transpuesto, a la reacción de precondensación inicial. En la reacción de precondensación, este producto ácido reciclado actúa como diluyente y disolvente para
20. la mezcla de precondensación existente, la cual, incluso a bajas temperaturas y con proporciones de amina a formaldehído relativamente bajas, se convierte en un líquido homogéneo, eliminando con ello todos los problemas de obstrucción. Según una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de precondensación
25. se calienta gradualmente a la temperatura final de condensación o transposición.

Adicionalmente, el proceso aquí descrito permite una gran disminución en la cantidad de catalizador ácido acuoso y material básico usado (por ejemplo hidróxido sódico).

30. En contraposición con la técnica anterior, la proporción de amina

a catalizador ácido, que, en el caso de metilendianilina, controla la formación del isómero 2,4', se puede aumentar por encima de los niveles normalmente empleados. Sin embargo, el contenido en isómero 2,4' en el producto de metilendianilina es incluso inferior al de los productos anteriormente obtenidos. Igualmente, son muy sustanciales los ahorros en el consumo de ácido y base.

Por consiguiente, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas multi-nucleares, que comprende las etapas de:

10. (A) precondensar una amina aromática con formaldehído, en presencia de un catalizador ácido acuoso, a una temperatura inferior a 60°C, para obtener una mezcla de precondensación;
- (B) someter la mezcla de precondensación a una reacción de condensación final a una temperatura superior a 60°C, para obtener una mezcla de condensación ácida que contiene dicha poliamina aromática y dicho catalizador;
15. (C) reciclar una porción de la mezcla de condensación ácida a la etapa (A); y
20. (D) recuperar las poliaminas aromáticas de la porción restante de la mezcla de condensación ácida.

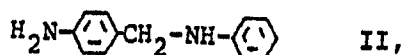
En una forma de realización particularmente preferida, la etapa (B) comprende calentar gradualmente dicha mezcla de precondensación a la temperatura final superior a 60°C y mantener la temperatura durante el tiempo necesario para completar la condensación final.

La reacción de condensación según la invención se puede realizar por métodos conocidos en la técnica. De este modo, la mezcla de condensación ácida se puede preparar mezclando una amina aromática y un catalizador ácido con formaldehído

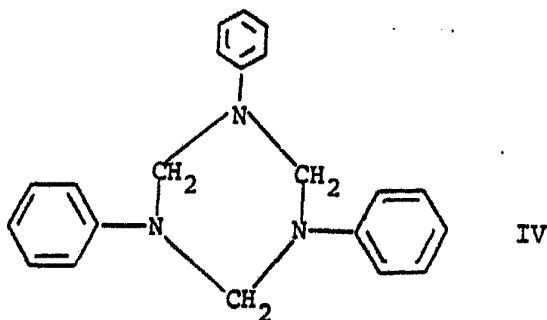
y calentando la mezcla a temperaturas elevadas, para llevar a cabo la transposición molecular de los precondensados formados.

- Al objeto de ilustrar aún más la invención está última se describirá en términos de la reacción anilina/formaldehído. Tal y como se conoce en la técnica (vease, por ejemplo Patente U.S.A. No. 3.478.009), en primer lugar se mezcla entre sí anilina y ácido clorhídrico acuoso, añadiéndose suficiente ácido para reaccionar con al menos una porción de la anilina y formar hidrocioruro de anilina. Si es necesario, esta mezcla se puede mantener a 40°C, por ejemplo. La mezcla de anilina/ácido se combina entonces con formaldehído en la zona de precondensación, la cual puede estar refrigerada, si ello es necesario. La temperatura de esta zona tiende a subir y se proporciona normalmente refrigeración para mantener una temperatura adecuada. En general se mantiene por debajo de 60°C y con preferencia en la gama de 20 a 40°C. Como ya es conocido en la técnica, esta mezcla de reacción se mantiene generalmente en la zona de precondensación durante un tiempo que oscila entre 15 segundos y 60 minutos aproximadamente.

- La mezcla de precondensación resultante se somete entonces a una reacción de transposición final. Esta zona de reacción de condensación final se proporciona para permitir que todas las reacciones lleguen a su término. En la zona de precondensación, se presentan varias reacciones secundarias, es decir distintas a la combinación de dos anilinas mediante un grupo metileno. De este modo, la reacción de precondensación proporciona principalmente tipos distintos a MDA tales como:



y



5. El precondensado I anterior no es estable en medio ácido pero reacciona adicionalmente para dar los intermediarios II y IV anteriores. Debido a la presencia de catalizadores ácidos, especialmente ácido clorhídrico, los intermediarios anteriores se presentan parcialmente como las correspondientes sales amónicas, especialmente las de ácido clorhídrico.

10. Las moléculas resultantes se transponen para formar el producto deseado cuando se someten a la reacción de condensación final. La mezcla se mantiene en la zona final hasta que la mezcla ya no reacciona más o hasta que no puede detectarse ya el intermediario II anterior o respectivamente su isómero en la mezcla de reacción, mediante cromatografía de gas. La temperatura en esta zona final se mantiene generalmente por encima

15. de 60°C y hasta el punto de ebullición de la mezcla, con preferencia a una temperatura entre 95 y 110°C aproximadamente. Según una forma de realización preferida del procedimiento de la invención, la mezcla de reacción se calienta desde la temperatura de la primera zona de condensación hasta la temperatura en la zona de trans

20. posición mediante calentamiento continuo durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 120 minutos aproximadamente.

Según la presente invención y después de

la reacción de condensación final, en donde la mezcla de reacción contiene al producto final y catalizador ácido, se recicla una porción de la mezcla de condensación ácida a la zona de reacción de precondensación. La cantidad de material reciclado se puede

5. variar entre amplios límites; sin embargo, en general será de 5 a 60% en peso basado en la cantidad total de material que sale de la etapa de condensación final, con preferencia de 20 a 50% en peso.

La porción restante de la mezcla de condensación ácida se puede tratar entonces de forma conocida para recuperar el producto de poliamina. Así, por ejemplo, la porción restante de la mezcla se puede neutralizar y separar en sus fases componentes por medios convencionales.

10.

En una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de precondensación se calienta gradualmente a la temperatura final de condensación en un reactor similar al empleado para la reacción de condensación final. Así, por ejemplo, la mezcla de precondensación entra en el reactor intermedio a una temperatura por debajo de 60°C y se calienta entonces gradualmente, saliendo del reactor a una temperatura por encima de 60°C, con preferencia entre 95 y 110°C. Este perfil de temperatura homogéneo después de la precondensación, afecta prácticamente al producto final, en contraposición con un salto de temperatura de, por ejemplo, 50°C, en la precondensación a, por ejemplo 100°C,

15.

20.

25.

En lugar de anilina, el proceso de la presente invención se puede llevar a cabo con esencialmente cualquier amina aromática tal como o-toluidina, m-toluidina, N-metilanilina, N-etilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-diisopropilanilina, 2,4-diaminotolueno, y similares. Son también ade-

30.

cuados los ésteres de alquilo de ácido antranílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo.

Los ácidos solubles en agua, adecuados para el proceso de la invención, son aquellos que tienen un valor

5. pKa inferior a 2,5, con preferencia inferior a 1,5. Ejemplos de los mismos incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido trifluoracético, ácido metanosulfónico, ácido trifluormetanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido fosfórico y similares. Los ácidos se pueden emplear también como mezclas

10. con sales ácidas o neutras de tales ácidos, por ejemplo las correspondientes sales amónicas ó de metales alcalinos.

Además de anilina ó una ó más de las otras aminas aromáticas, el otro material de partida empleado en la presente invención es formaldehído, preferiblemente en forma de

15. una solución acuosa de formalina.

Las proporciones molares adecuadas de amina aromática a formaldehído son en general del orden de 3:1 a 1:1 y con preferencia son de 2:1 a 1,5:1. Proporciones molares adecuadas de amina aromática a catalizador son generalmente de 20:1 a 1:1, con preferencia de 5:1 a 1:1. Estas proporciones molares son

20. las proporciones de los componentes sometidos a la reacción de precondensación e incluyen la porción de la mezcla condensada ácida reciclada a la misma.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos. Con fines ilustrativos, los dibujos se describirán en relación con la condensación de anilina/formaldehído.

25.

En la forma de realización mostrada en la figura 1, una mezcla de anilina/hidrocloruro de anilina y una solución acuosa de formalina se alimenta al reactor de preconden

30.

sación 1, por las líneas A y B respectivamente. La temperatura en el reactor de precondensación se mantiene por debajo de 60°C. La mezcla precondensada se alimenta entonces al reactor de condensación final 2 en donde la temperatura se mantiene por encima de 80°C. El producto ácido final que sale del reactor 2 se divide entonces en dos corrientes, D y C, por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. La corriente D se recicla al reactor de precondensación 1, mientras que la corriente C se alimenta a un sistema de recuperación adecuado. Naturalmente, debe observarse que el reactor 2 podría estar compuesto de dos o más reactores, de modo que la mezcla de reacción disponga de suficiente tiempo para terminar las reacciones implicadas.

En la forma de realización mostrada en la figura 2, una mezcla de anilina/hidrocloruro de anilina y una solución acuosa de formalina se alimentan al reactor de precondensación 3 por las líneas E y F. La temperatura en el reactor de precondensación se mantiene por debajo de 60°C. La mezcla de precondensación se alimenta entonces a un reactor intermedio 4, en donde la temperatura de la mezcla se calienta gradualmente hasta la temperatura de la reacción de condensación final. De este modo, la temperatura en el lado de entrada del reactor 4 es aproximadamente la temperatura de la reacción de precondensación, es decir por debajo de 60°C, mientras que en el lado de salida se encuentra a la temperatura de la reacción de condensación final, es decir por encima de 80°C. La mezcla que sale del reactor 4 se alimenta entonces al reactor de condensación final 5 en donde se termina la reacción. Como en la forma de realización de la figura 1, la corriente se divide en dos, alimentándose la corriente G a las operaciones de recuperación, mientras la corriente H se recicla al reactor de precondensación. De nuevo, y si es necesario

o deseable, el reactor 4 y/o 5 puede comprender más de un reactor.

Naturalmente, debe observarse que las corrientes A y E pueden entrar en las corrientes B y F, respectivamente, antes de introducirse en los reactores 1 y 3 respectivamente.

5.

Las poliaminas aromáticas multi-nucleares recuperadas a continuación del proceso de esta invención, se pueden hacer reaccionar con fosgeno para producir isocianatos por métodos conocidos en la técnica.

10.

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso, a menos que se diga lo contrario.

#### EJEMPLOS 1 a 33

15.

En cada ejemplo, se sigue el siguiente procedimiento:

Se coloca anilina y ácido clorhídrico acuoso en un matraz de 3 cuellos de fondo redondo de 3 litros de capacidad, equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo.

20.

Se añade una solución acuosa de formalina al 37%. La temperatura sube lentamente y se lleva adicionalmente a 60°C aproximadamente mediante suave calentamiento. Después de un tiempo de retención

de unos 30 minutos a 35°C aproximadamente, la mezcla precondensada se calienta a unos 100°C y se refluje durante 30 minutos aproximadamente.

25.

La mezcla ácida resultante se emplea entonces como porción de recicló.

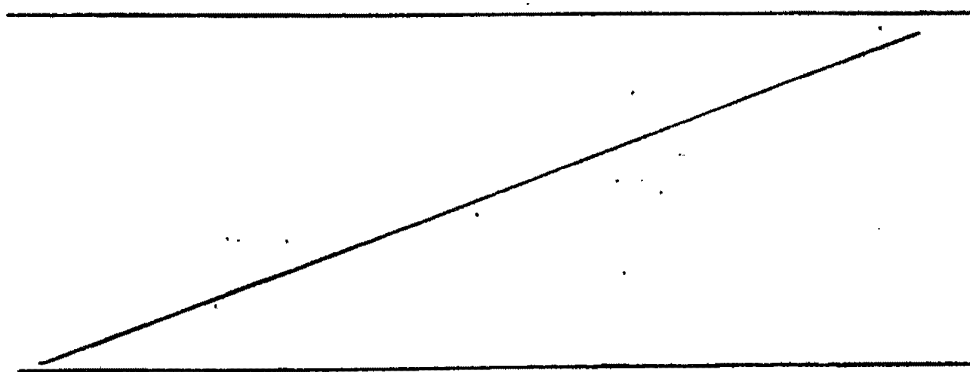
A la porción ácida de recicló se añade entonces anilina y ácido clorhídrico acuoso. A continuación se añade

una solución acuosa de formalina al 37%. La mezcla se mantiene a

30.

unos 35°C durante unos 30 minutos y a continuación se calienta a

- 100°C aproximadamente. Después de refluir durante 45 minutos aproximadamente, la mezcla se enfría a unos 75°C y se neutraliza añadiendo hidróxido sódico acuoso al 50%. La mezcla de dos fases se refluye durante un minuto, bajo agitación. La fase de salmuera
5. inorgánica inferior se desecha y la fase orgánica superior se lava con agua por agitación bajo reflujo. Después de la separación de fases, la fase orgánica se calienta bajo vacío para separar agua y anilina sin reaccionar residual hasta que comienza la destilación de metilendianilina. El producto de cola de destilación
10. es MDA. El destilado se separa para determinar la cantidad de anilina recuperada. En la Tabla I, se ofrecen las diversas cantidades molares de materiales, junto con la cantidad de reciclo (en los ejemplos 1, 4, 6, 9 y 18, no se utiliza reciclo). Los resultados obtenidos se indican en la Tabla I.
15. Las cifras para el reciclo representan los porcentajes en peso basados en la cantidad total de mezcla de reacción. Las cifras para el monómero representan la cantidad total de isómeros de diaminodifenilmetano, basado en la cantidad total de producto de reacción. Estos monómeros consisten en 2,2'-
20. diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano y 4-amino-4'-metilamino-difenilmetano. Estos isómeros se identifican por las abreviaturas 2,2'-, 2,4'-, 4,4'- y 4,4'-N-Me-MDA.



T A B L A 1

Ejemplos		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conc. de HCl	%	25	25	25	25	25	25	25	25	25	32	32	32
Anilina/HCl	Mol/Mol	2	2	2	3	3	1	1	1	2	2.1	2.1	2.1
Anilina/CH <sub>2</sub> O	Mol/Mol	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.70	1.72	1.72	1.72
Reciclo	%	0	33	50	0	33	0	33	50	0	10	15	20
Viscosidad	mPas/80°C	93	119	140	113	160	103	125	139	134	155	168	178
Monomero	%	56.7	53.7	51.3	52.8	49.6	52.5	51.7	51.3	50.6	49.8	49.1	48.3
2,2'-MDA	%	-	0	0	0	0.1	0	-	0	0	-	-	-
2,4'-MDA	%	1.4	1.4	1.4	2.1	2.1	0.4	0.4	0.4	1.0	1.0	1.0	1.1
4,4'-MDA	%	55.0	51.9	49.8	50.5	47.0	51.8	51.1	50.6	49.4	48.4	47.7	46.8
4,4'-N-Me-MDA	%	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	0.4

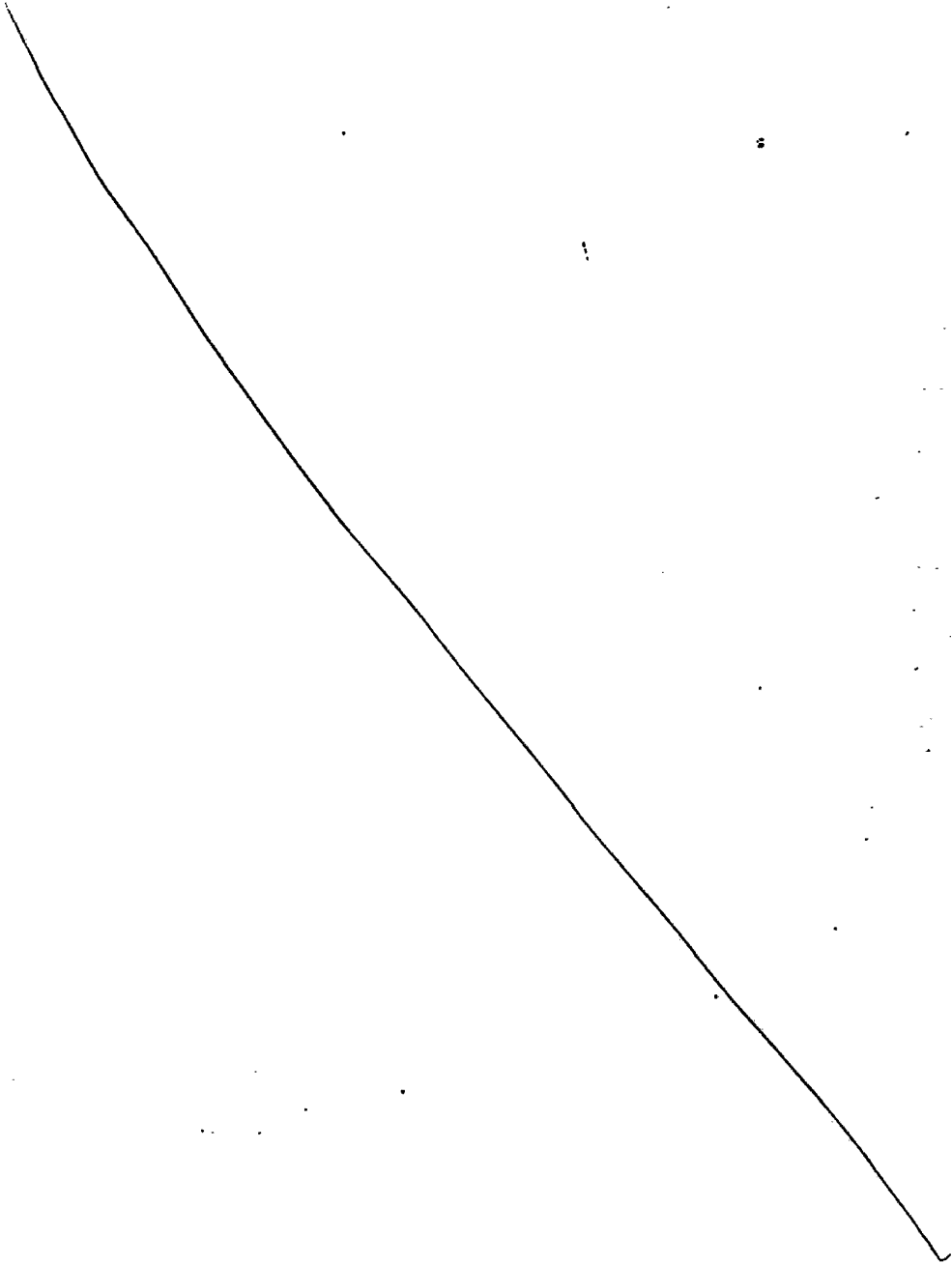
  

Ejemplos		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Conc. de HCl	%	32	32	32	32	32	30	30	30	30	30	30	30
Anilina/HCl	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	2.1	2.3	2.5	2.7	3.0	3	3	3	3	3	2	3
Anilina/CH <sub>2</sub> O	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87
Reciclo	%	20	20	20	20	20	0	10	20	30	35	40	50
Viscosidad	cps 80°C	178	188	194	205	216	94	101	109	120	129	136	154
Monomero	%	48.3	47.6	47.2	46.8	46.0	56.6	55.9	54.7	53.6	52.5	52.0	49.7
2,2'-MDA	%	-	-	0	0	-	0	0.1	0	0	0	0.1	0
2,4'-MDA	%	1.1	1.3	1.5	1.6	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1
4,4'-MDA	%	46.8	45.9	45.3	44.8	43.7	54.1	53.4	52.4	51.3	50.2	49.4	47.2
4,4'-N-Me-MDA	%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4


  

Ejemplos		25	26	27	28	29	30	31	32	33
Conc. de HCl	%	32	32	32	30	30	30	30	30	30
Anilina/HCl	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	2.3	2.3	2.3	3	3	3	3	3	3
Anilina/CH <sub>2</sub> O	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	1.67	1.70	1.72	1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95
Reciclo	%	20	20	20	33	33	33	33	33	33
Viscosidad	cps 80°C	244	198	180	266	208	170	134	118	108
Monomero	%	45.7	46.1	47.9	44.9	47.8	49.6	52.7	54.7	56.3
2,2'-MDA	%	0	-	-	0	0	0	0.1	0.1	0.1
2,4'-MDA	%	1.1	1.3	1.4	1.6	1.7	1.9	2.2	2.3	2.4
4,4'-MDA	%	44.0	44.3	46.1	42.9	45.7	47.4	50.0	52.0	53.4
4,4'-N-Me-MDA	%	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 para preparar poliaminas aromáticas multi-nucleares, caracterizado porque comprende las etapas de:
5. (A) precondensar una amina aromática con formaldehído en presencia de un catalizador ácido acuoso, a una temperatura inferior a 60°C aproximadamente, para obtener una mezcla de precondensación;
- (B) someter la mezcla de precondensación
10. a una condensación final, a una temperatura superior a 60°C aproximadamente, para obtener así una mezcla de condensación ácida que contiene dichas poliaminas aromáticas y dicho catalizador ácido;
- (C) reciclar una porción de la mezcla de
15. condensación ácida a la etapa (A); y
- (D) recuperar la poliamina aromática de la porción restante de mezcla de condensación ácida.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la etapa (B) y después de la
20. etapa (A), dicha mezcla de precondensación se calienta gradualmente desde la temperatura inferior a unos 60°C hasta la temperatura superior a unos 60°C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la etapa (A) se recicla de 5 a 60% en
25. peso de la mezcla de condensación ácida.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque a la etapa (A) se recicla de 20 a 50% en peso de la mezcla de condensación ácida.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la etapa (B) y después de la
- 30.
- 

etapa (A), dicha mezcla de precondensación se calienta gradualmente desde la temperatura inferior a unos 60°C hasta la temperatura superior a los 60°C.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la etapa (A) se efectúa a una temperatura de 20 a 40°C y la etapa (B) se efectúa a una temperatura de 95 a 100°C.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el catalizador ácido es ácido clorhídrico y la amina aromática es anilina.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación molar de amina aromática a formaldehído es de 3:1 a 1:1 y la relación molar de amina aromática a catalizador ácido es de 20:1 a 1:1

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la relación molar de amina aromática a formaldehído es de 3:1 a 1:1.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la relación molar de amina aromática a formaldehído es de 3:1 a 1,5:1 y la relación molar de amina aromática a catalizador ácido es de 5:1 a 1:1.

11.- Procedimiento para preparar poliaminas aromáticas multi-nucleares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

25. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ENE 1978

MOBAY CHEMICAL CORPORATION.

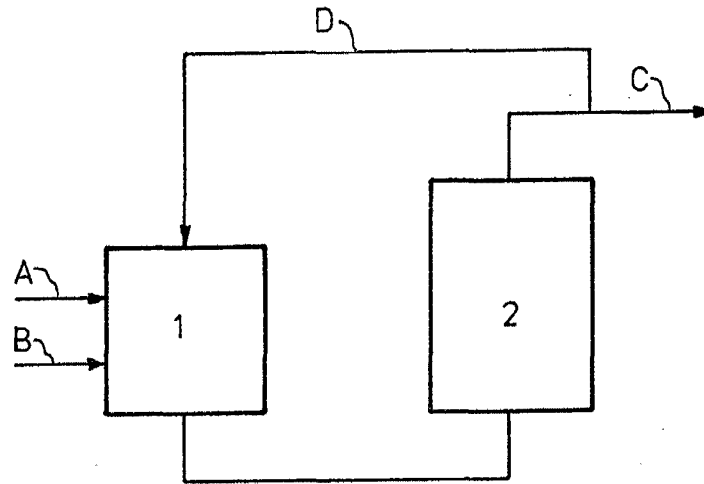


FIG. 1

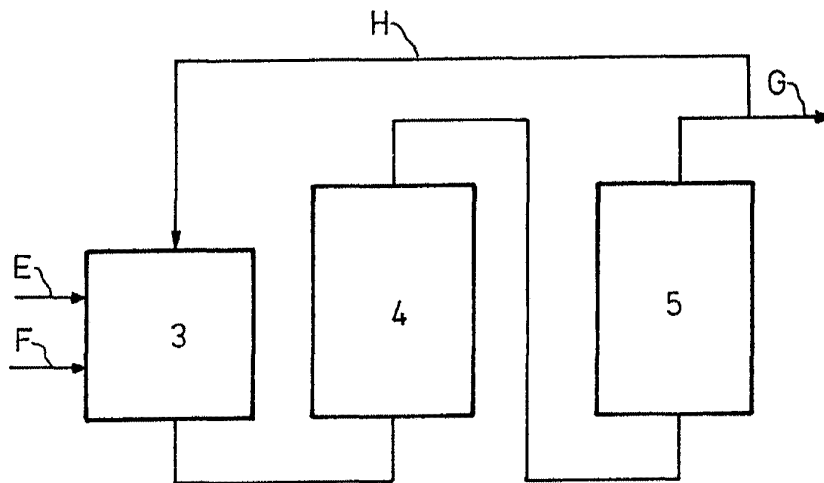


FIG. 2

ECCALA  
VARIABLE  
13 ENE. 1978

MEMORANDUM