

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



~~CONCEDIDA~~
CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 464.404	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 23-11-77	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 748.957	(32) FECHA 9-12-76	(33) PAIS EE.UU.
---	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D06M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN MATERIAL TEXTIL RETARDADOR DE LA LLAMA"

(71) SOLICITANTE (S)

VELSICOL CHEMICAL CORPORATION Case VCC-1123

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

341 East Ohio Street, Chicago, Illinois 60611, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Ray Eugene Smith y James Andrew Albright

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 67.333)

-5 JUL. 1978

UNE A-4. MOD. 3109

MCG.

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 PÁGINA DE LA MEMORIA

BAD ORIGINAL

1

Fundamento del invento1. Campo del invento

Este invento se refiere a concentrados retardadores de la llama y acabados retardadores de la llama que contienen ciertos ésteres de tercer grado de ácido de fósforo, es decir, compuestos que contienen tres uniones P-O-C, para tejidos incombustibles.

2. Descripción de la técnica anterior

En los últimos años se ha mostrado un gran interés y una demanda creciente para telas y tejidos retardadores de la llama. Sin embargo, las dificultades encontradas en crear tales composiciones retardadoras de la llama son enormes. Primeramente, la técnica anterior ha reconocido generalmente el hecho de que los sistemas polímeros difieren sustancialmente tanto en características de inflamabilidad como en propiedades físicas y no es predecible cualesquiera de ellas de un sistema a otro. Así en el artículo de Norris y otros titulado "Toxicological and Environmental Factors Involved in the Selection of Decabromodiphenyl Oxide as a Fire Retardant Chemical", Applied Polymer Symposium nº 22, 195-219 (1973), los autores establecen: "Un reconocimiento creciente de la inmensa pérdida anual aportada por el fuego está dando como resultado requerimientos de inflamabilidad más estrictos para polímeros sintéticos en una variedad de aplicaciones. Debido a las restricciones económicas y a la necesidad de producir polímeros resistentes a la llama sin sustitución total de los procedimientos de fabricación existentes, un aumento de la resistencia a la llama se alcanza generalmente por incorporación de un compuesto químico retardador de la llama en el

14117

1 producto acabado. Este producto químico se basa generalmen-
te en bromo, cloro, fósforo o nitrógeno y puede bien hacer-
se reaccionar químicamente o mezclarse físicamente en el
5 producto. Puesto que los sistemas polímeros difieren mar-
cadamente tanto en características de inflamabilidad como
en propiedades físicas, la selección de un retardador de la
llama adecuado depende de una variedad de factores lo que
limita fuertemente el número de materiales aceptables".

10 Las desventajas resultantes en la utilización de
varios materiales de la técnica anterior como retardadores
de la llama, incluyen en general, sin limitación, factores
tales como ligera inestabilidad, toxicidad, decoloración,
inestabilidad frente al calor, las grandes cantidades em-
pleadas con el fin de ser eficaces, y los resultados fina-
15 les impredecibles obtenidos cuando se emplea el mismo ma-
terial en materiales diferentes. Adviértase, por ejemplo,
que en Modern Plastic Encyclopedia, pg. 650 se indica que
el octabromobifenilo es adecuado para empleo en poliolefi-
nas como su retardador de llama, pero no está indicado pa-
20 ra empleo -- o funcionalmente equivalente -- como tal para
otras 27 composiciones enumeradas tales como ABS; policar-
bonatos, poliestireno, acrílicos y poliuretanos.

25 Aunque la técnica anterior sugiere en general el
empleo de materiales que contienen halógeno como retardado-
res de la llama "potenciales" o "posibles" para varios ma-
teriales, la técnica anterior también reconoce que cualquier
material debe ser juzgado sobre una base de caso por caso
debido a los resultados impredecibles del producto final
cuando se incorpora en él cualquier aditivo. Por ejemplo,
30 con referencia al empleo de un retardador de llama halogena-

1 do en la patente de EE.UU. 3.658.634, se dirige la atención
al hecho de que el titular de la patente señala específicamente las desventajas en el empleo de un retardador de la llama que contiene halógeno. Así, en la columna 1, líneas
5 39-44, el titular de la patente establece: "... los compuestos que contienen átomos de cloro o bromo que han de emplearse como agentes retardadores de la llama son inestables en la mayoría de los casos cuando se exponen a rayos ultravioleta." En la columna 1, líneas 59-64, el titular de la patente llega a decir: "Sin embargo, de hecho, solamente muy
10 pocos polímeros retardadores de la llama pueden emplearse en la práctica real aunque se dice que tienen efectos retardadores de la llama, debido a que existen restricciones tales como las condiciones empleadas en la producción atribuibles a las propiedades del agente retardador de la llama,
15 o a las propiedades de los polímeros en los que se incorporan.

Un ejemplo relevante de la impredecibilidad de la eficacia de varios compuestos como retardadores de la llama en diferentes sistemas puede encontrarse en el caso de
20 tejidos de algodón, poliéster, y poliéster/algodón. Así, aunque están disponibles retardadores de la llama satisfactorios para tejidos de algodón al 100% y tejidos de poliéster al 100%, hasta ahora no han estado disponibles retardadores de la llama completamente satisfactorios para
25 tejidos de mezcla poliéster/algodón. Estos fenómenos son debido en parte al hecho de que "los sistemas químicos que han sido desarrollados para acabados con retardadores de llama de fibras celulósicas al 100% no son necesariamente
30 eficaces al impartir un comportamiento de auto-extinción a

1 tejidos que contienen fibras celulósicas y de poliéster".
G.C. Tesoro, "Status and Prospects for Flame Resistant Polyester/Cellulose Blend Fabrics", 39, National Technical Information Service, Springfield, Virginia, 1973. También
5 "hay diferencias significativas en el grado en el que los sistemas de organofósforo encontrados como retardadores de la llama eficaces para la celulosa mantienen esta eficacia en presencia de poliéster". Ibid., 39.

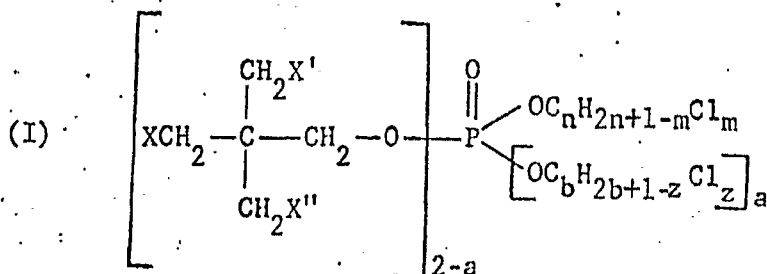
10 En "Progress in the Development of Flame-Resistant Polyester-Cotton Blends", Proceedings of the 1974 Symposium en Textil Flammability, 116, Le Blanc Research Corporation, 5454 Post Road, East Greenwich, Rhode Island, 1974, W.A. Reeves y otros establecen que "los retardadores de la llama satisfactorios están disponibles para los tejidos de algodón y tejidos de poliéster pero no están disponibles para tejidos de mezcla de poliéster/algodón". Aunque "algunos retardadores de la llama para fibras celulósicas son igualmente eficaces en poliéster y viceversa si se está solamente interesado en la resistencia a la llama", "propiedades tales como la estética y duración en el lavado faltan a menudo en los tejidos tratados".
15
20

Por tanto, puede verse que el campo del retardo de la llama es muy sofisticado y por consiguiente requiere un esfuerzo de investigación sostenido para alcanzar un resultado final particular deseado.

25 En segundo lugar, el area del presente invento se complica además porque no solamente el compuesto debe actuar como un retardador de la llama en tejidos tratados con él, sino que el compuesto también debe ser considerado, de acuerdo con algunos criterios y por algunos expertos en la técnica, sustancial y variablemente inactivo. Así, aunque cier-

1

5



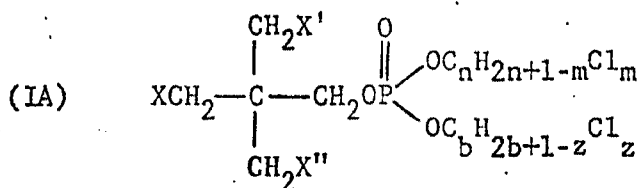
10

en la que X, X' y X'' son hidrógeno, cloro y bromo; a es 0 ó 1; n es un número entero de 1 a 7; m es un número entero de 1 a n; b es un número entero de 1 a 7; y z es un número entero de 1 a b. Los alcoholes inferiores preferidos son los que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Los cloroalcoholes inferiores preferidos son los que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y de 1 a aproximadamente 3, preferiblemente 1, sustituyentes cloro.

15

Una clase preferida de compuestos, respecto a la estabilidad hidrolítica y a la eficacia retardadora de la llama, son los compuestos de fórmula I en la que a es 1, es decir, los que tienen la fórmula general

20



25

en la que X, X', X'', n, m, b y z son como se han definido antes.

De los compuestos de fórmula IA son más preferidos los que tienen la fórmula general

30

14117

1

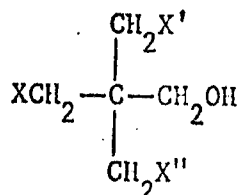
TABLA I (continuación)

Compuesto N.º	X	X'	X''	R ²	R ³
6	Cl	H	H	H	H
7	H	H	H	-CH ₂ Cl	-CH ₂ Cl
5 8	Cl	H	H	-CH ₃	H
9	Cl	Br	Cl	-CH ₂ Cl	-CH ₃
10	Br	H	H	-CH ₃	H

10

Generalmente, los compuestos de fórmula I, específicamente los compuestos más preferidos de fórmula IC, pueden prepararse de una manera conocida (1), haciendo reaccionar cloruro de fosforilo con un alcohol neopentílico de la fórmula general

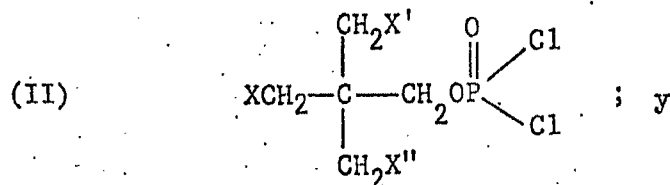
15



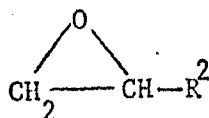
20

en la que X, X' y X'' son como se han definido antes para formar un diclorofosfato de la fórmula general

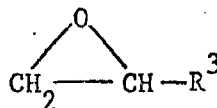
25



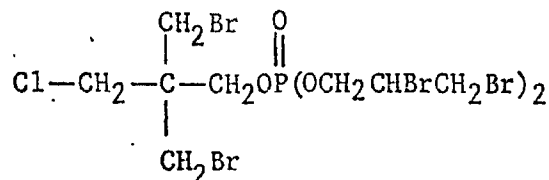
(2) haciendo reaccionar el diclorofosfato de fórmula II con un epóxido que tiene la fórmula general

30
14117

y/o



1 sayo Ames, empleando Salmonella typhimurium, cepas TA-1535,
 TA-1537, TA-1538, TA-98 y TA-100 y Saccharomyces cerevisiae,
 cepa Δ 4, como organismos indicadores, mostraron por dicho
 ensayo Ames que eran mutagénicamente inactivos. Sin embargo,
 5 un compuesto estructuralmente bastante similar a los com-
 puestos de fórmula I pero que cae fuera del alcance de la
 fórmula I, por ejemplo



10 cuando se somete al mismo ensayo Ames empleando los mismos
 organismos indicadores, mostró, de acuerdo con dichos re-
 sultados de ensayo Ames, que era mutagénicamente activo o
 mutágeno.
 15

Una segunda parte constituyente de los acabados
 con retardador de la llama del presente invento es un agen-
 te emulsificante. De acuerdo con "Detergents and Emulsifiers"
 de McCutcheon (edición de 1975) existen más de 3.000 agen-
 20 tes tensioactivos disponibles en el mercado, de más de 300
 productores. Por lo tanto deben proporcionarse algunos me-
 dios de selección y/o ensayo para determinar el tipo de
 agentes tensioactivos o emulsificantes adecuados para el
 presente invento. La emulsificación puede definirse como la
 25 capacidad para poner en contacto íntimo dos líquidos inmisi-
 cibles, por la reducción de sus tensiones superficiales. Las
 emulsiones pueden ser de estabilidad variable y generalmen-
 te son susceptibles de cambios en el pH, temperatura u otros
 factores. Para formar concentrados estables que, a su vez,
 30 proporcionen emulsiones acuosas estables y satisfactorias

de los agentes retardadores de la llama antes mencionados, se ha encontrado necesario que el emulsificante (1) deba ser sustancial y completamente soluble en el compuesto retardador de la llama, y (2) tenga un balance hidrófilo-lipófilo (BHL) de 10-14.

A modo de ilustración, y no como una limitación en el alcance de este invento, dos clases generales de emulsificantes son particularmente útiles en la práctica del presente invento. El primero de estos comprende emulsificantes no iónicos fosfatados y emulsificantes no iónicos fosfatados mezclados con otro emulsificante, seleccionado del grupo que consiste en emulsificantes no iónicos aromáticos, y alifáticos. Dichos emulsificantes no iónicos fosfatados y dichas mezclas de emulsificantes no iónicos fosfatados tienen preferiblemente un índice de acidez de aproximadamente 30 a aproximadamente 130, preferiblemente de aproximadamente 48 a 120, y un contenido de fósforo de aproximadamente 2 por ciento a aproximadamente 5 por ciento, preferiblemente de aproximadamente 2,2 por ciento a aproximadamente 4 por ciento. Los ejemplos de agentes emulsificantes de esta clase incluyen, pero no están limitados a ellos, una mezcla de emulsificantes no iónicos fosfatados y emulsificantes no iónicos no fosfatados que tienen un índice de acidez de aproximadamente 49,1 y un contenido de fósforo de aproximadamente 2,31 por ciento y un emulsificante no iónico fosfatado que tiene un índice de acidez de aproximadamente 118 y un contenido de fósforo de aproximadamente 3,9 por ciento.

Una segunda clase general de emulsificantes comprende mezclas de sulfonatos de metal solubles en aceite y

1 éteres de polioxietileno. Cualquier sulfonato de metal so-
luble en aceite capaz de mezclarse con un éter de polioxie-
tileno es aceptable. Sin embargo, el tipo preferido es la
5 sal de calcio debido a que los iones calcio parece que me-
joran la solubilidad del sulfonato en los hidrocarburos y
tienen además efectos beneficiosos sobre la parte éter de
la mezcla. A este respecto debe señalarse que la mezcla
comprende una parte no iónica, es decir, éter de polioxie-
tileno y una parte aniónica, es decir sulfonato de metal.
10 La relación de estas dos partes puede variar de una aplica-
ción a otra, pero el valor (BHL) debe estar en el interva-
lo 10-14.

El balance hidrófilo-lipófilo (BHL) proporciona un
medio de medir el tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos
15 y lipófilos del emulsificante. Todos los emulsificantes po-
seen tanto grupos hidrófilos como lipófilos, aunque pueden
emplearse mezclas de emulsificantes de modo que los índices
individuales de la mezcla pueden diferir unos de otros. Ge-
neralmente hablando, un emulsificante que es lipófilo se
20 caracteriza por un índice BHL bajo (inferior a 10) y el que
es hidrófilo por un índice BHL alto (por encima de 10). La
escala va de 0 a 20. Sin embargo, los emulsificantes en el
intervalo de 9 a 11, deberían considerarse de naturaleza
intermedia. Por lo tanto, cuando se desea para el producto
25 final una emulsión del tipo de aceite en agua, como en el
caso del presente invento, deben predominar los grupos so-
lubles en agua y el emulsificante debe tener un índice (BHL)
relativamente alto. Esto puede efectuarse ajustando los com-
ponentes de la mezcla para proporcionar el valor deseado.
30 Dichos ajustes pueden llevarse a cabo cuando se aprecia que

1 la parte aniónica de la mezcla comprende un resto hidrófilo
potencialmente fuerte en el grupo sulfonato cargado negati-
vamente. Por lo tanto cuanto más soluble es el sulfonato
de metal más hidrófilo. Pero debido a otros factores impor-
5 tantes relacionados con la emulsificación, son más preferi-
dos los sulfonatos retardadores de la llama de solubilidad
moderada, es decir, las sales de metales alcalino-térreos,
particularmente calcio.

Influenciada por factores similares la parte no
10 iónica de la mezcla se hace moderadamente hidrófila. Aún
cuando los éteres de polioxietileno no llevan carga cuando
están disueltos o dispersados en medios acuosos, tienen to-
davía tendencia hidrófila. Cualquier cantidad de oxígeno
presente en la parte no iónica que es capaz de hidratación
15 mejorará su propiedad hidrófila. Así en el caso de los éte-
res de polioxietileno, cuantas más uniones éteres mayor se-
rá la tendencia hidrófila y por consiguiente mayor el va-
lor (BHL).

El índice BHL de la mayor parte de los agentes emul-
20 sificantes es una información publicada, aunque puede medir-
se por procedimientos de laboratorio si fuera necesario o
deseable. Dichos métodos junto con más información detalla-
da respecto a los sistemas BHL, están recogidos en "The Atlas
HLB System", 4ª edición, Atlas Chemical Industries, Inc.,
25 Wilmington, Del.

Basado en las enseñanzas anteriores, puede verse
que un químico normalmente experto en la técnica llegará a
saber las propiedades particulares esperadas del emulsifi-
cante y a conocer por consiguiente los componentes sin mu-
cha dificultad. Por ejemplo, el sulfonato de metal soluble
30

1 en aceite puede ser una sal de un alcoholbencenosulfonato,
por ejemplo, sales de calcio de los ácidos dodecilbenceno-
sulfónico o tridecilbencenosulfónico. En cuanto a la parte
5 no iónica de la mezcla de emulsificante puede emplearse un
éter de polioxietileno que contenga de 2 a 16 moles de oxie-
tileno. Para más ayuda en la formulación, se hace referen-
cia a la designación o descripción químicas en un artículo
muy completo de W.C. Griffin, Encyclopedia of Chemical Tech-
10 nology, editada por Kirt-Othmer, segunda edición, volumen
8, pag. 117-154. Véase también, el volumen 19 de la misma
obra, pag. 507-593 en donde se proporciona una lista deta-
llada y un análisis teórico de los diversos tensioactivos.

Los agentes emulsificantes poseen generalmente un
balance hidrófilo-lipófilo de aproximadamente 10 a aproxi-
15 madamente 14 y se seleccionan del grupo que comprende (1)
una mezcla no iónica/aniónica de una sal de isopropilamina
del ácido dodecilbenceno-sulfónico y un alcohol etoxilado
que contiene de 10 a 18 átomos de carbono y (2) un sulfona-
to de metal soluble en aceite y un éter de polioxietileno
20 mezclado en proporciones tales que el agente emulsificante
posee un balance hidrófilo-lipófilo desde aproximadamente
10 hasta aproximadamente 14.

Generalmente, los emulsificantes que tienen las
propiedades requeridas están comercialmente disponibles. Con
25 el fin de llevar a la práctica el presente invento se ha
encontrado preferible utilizar cualquiera de los agentes
emulsificantes comerciales siguientes: "Emcol" N-139B,
"Emcol" H 141B, "Emcol" N-141B, "Emcol" 500B, o "Emcol"
AD6-39A. Estos emulsificantes son mezclas de sulfonato de
30 calcio soluble en aceite y éteres de polioxietileno. Tienen

1 valores (BHL) de 10,0, 12,5, 12,1, 13,0 y 13,5, respectiva-
mente. Dependiendo del emulsificante particular empleado pa-
ra formar el concentrado puede ser necesario utilizar agua
desionizada para obtener la emulsión óptima como en el ca-
5 so de "Emcol" H-141B. Ocasionalmente se emplea agua dura en
cuyo caso debe emplearse el emulsificante que tiene el va-
lor (BHL) alto, pero dependiendo del grado de dureza puede
parecer mejor una mezcla de dos o más emulsificantes. Estos
emulsificantes "Emcol" son productos de Witco Chemical Co.,
10 Inc., Organic. División, Chicago, Illinois.

También debe observarse específicamente que es po-
sible preparar agentes emulsificantes que entren dentro del
alcance de este invento mezclando un emulsificante que ten-
ga un valor hidrófilo-lipófilo menor de 10 con un emulsifi-
15 cante que tenga un valor hidrófilo-lipófilo mayor que 14 pa-
ra preparar un agente emulsificante mezclado, denominado
comunmente en la técnica un "par acoplado", que tiene un
valor hidrófilo-lipófilo de aproximadamente 10 a aproxima-
damente 14.

20 Una tercera parte constituyente del acabado con re-
tardador de la llama de este invento es un disolvente orgá-
nico. Algunos disolventes que son generalmente útiles en la
práctica del presente invento son hidrocarburos derivados
del petróleo tal como benceno, tolueno y xilenos; hidrocar-
25 buros clorados tales como percloroetileno y tricloroetile-
no; y cetonas tal como metiletilcetona.

Los disolventes preferidos, entre otras cosas, de-
ben

(a) poseer la capacidad de disolver los agentes re-
tardadores de la llama representados por las

1

Fórmulas estructurales anteriores I, IA y IB;

(b) ser inmiscibles con agua o serlo sustancialmente;

5

(c) tener una densidad relativa tan baja como sea posible, es decir, igual o menor que el agua, si es posible;

10

(d) tener un punto de inflamación lo bastante elevado para evitar las restricciones de transporte y otras regulaciones, y evitar dificultades desde el punto de vista de la seguridad;

(e) tener un punto de ebullición lo bastante bajo para permitir la separación del disolvente con el agua, pero no tan alto como para hacer que permanezca en el material tratado.

15

Preferiblemente, el disolvente debe tener una densidad API de aproximadamente 30, un punto de inflamación de al menos 27°C. (Método de la copa cerrada en el extremo, ASTM) y un punto de ebullición de 149° a 177°C. La densidad API se refiere a la determinación de la densidad relativa por una ecuación empírica. Un procedimiento para medirla por medio de un hidrómetro de vidrio ha sido desarrollado para petróleo crudo y productos de petróleo líquidos, véase Normas ASTM, Parte 17, página 120 y siguientes de la edición de 1964 publicada por American Society for Testing and Materials, Filadelfia, Pensilvania. Para facilitar además la selección del disolvente orgánico correcto, en lo que se refiere a su poder de disolución, el índice de butanol Kauri debe ser al menos 85. El índice de butanol Kauri (BK) proporciona una medida del poder disolvente del disolvente, determinándose dicho poder añadiendo el disolvente en una se-

30

14117

1 rie normalizada de condiciones a una solución de resina de Kauri en butanol para producir un grado definido de turbidez. Véase Normas ASTM, parte 8, página 402 y siguientes de la edición de 1958.

5 Varios disolventes orgánicos o sus mezclas pueden formularse en el laboratorio proporcionando un disolvente o mezcla de disolventes que es satisfactoria para la práctica del presente invento. Por ejemplo, una mezcla de 6 partes en peso de hexano y 8 partes en peso de tolueno es satisfactoria, aunque tiene un punto de inflamación bastante bajo. Con fines comerciales, se cree que podría obtenerse una variedad de disolventes de petróleo incluyendo sus mezclas que tendrían las propiedades requeridas y deseadas. Un disolvente que satisface los requerimientos estipulados antes se conoce como "LA30" que es un disolvente de petróleo que tiene una densidad API de 29,7 un punto de inflamación de 44°C, un valor de BK de 92 y un intervalo de ebullición de 158° a 166°C. "LA30" es un producto vendido por Leonard Refineries, Inc., Alma, Michigan. Otro disolvente que satisface estos requerimientos es conocido como Hi-Sol[®]10 que comprende 99% de aromáticos, tienen una densidad específica a 16°C de 0,887-0,8654, un punto de inflamación de 43°C, y un valor de butanol Kauri de 92. Hi-Sol[®]10 es un producto vendido por Ashland Chemical Company de Columbus, Ohio.

25 Una cuarta parte constituyente del acabado con retardador de llama es agua.

 En una realización el acabado con retardador de la llama comprende generalmente, en porcentaje en peso, desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 60% del compuesto retardador de la llama, desde aproximadamente 2% hasta apro-

1 ximadamente 18% del emulsificante, desde aproximadamente
0,4% hasta aproximadamente 48% del disolvente, y desde apro-
ximadamente 2,6% hasta aproximadamente 97,4% de agua; pre-
feriblemente desde aproximadamente 4% hasta aproximadamente
5 12% del emulsificante, desde aproximadamente 0,8% hasta
aproximadamente 32% del disolvente, y desde aproximadamen-
te 5,2% hasta aproximadamente 94,8% de agua; y más preferi-
blemente desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 30%
del compuesto retardador de la llama, desde aproximadamente
10 0,5% hasta aproximadamente 9% del emulsificante, desde apro-
ximadamente 1% hasta aproximadamente 24% del disolvente, y
desde aproximadamente 6,5% hasta aproximadamente 93,5% de
agua. Aunque los intervalos anteriores son los que producen
un acabado con retardador de la llama generalmente eficaz,
15 ha de entenderse que el presente invento puede incluir un
acabado con retardador de la llama que contenga una canti-
dad de compuesto retardador de la llama eficaz para impar-
tir propiedades retardadoras de la llama al tejido tratado
con dicho acabado con retardador de la llama, es decir, el
20 acabado con retardador de la llama contiene una cantidad de
retardador de la llama del compuesto retardador de la llama
de fórmula I; una cantidad de agente emulsificante eficaz
para formar una emulsión del compuesto retardador de la lla-
ma y agua, es decir, una cantidad emulsificante del emulsi-
25 ficante; y una cantidad de disolvente eficaz para solvatar el
compuesto retardador de la llama en el agente emulsificante,
es decir, una cantidad solvatante del disolvente.

Otra realización del presente invento comprende
acabados retardadores de la llama sin disolvente. Estos aca-
30 bados pueden caracterizarse como emulsiones sustancialmente

1 libres de disolvente y son útiles en situaciones en las que
se desea tener mayor cantidad del compuesto retardador de
la llama presente en la emulsión; y con aquellos compuestos
de fórmula I, tal como por ejemplo el compuesto 2 de la Ta-
5 bla I, que relativamente son fácilmente capaces de formar
emulsiones acuosas estables. En esta realización el acaba-
do con retardador de la llama consta del compuesto retarda-
dor de la llama de fórmula I, el agente emulsificante antes
descrito y agua. Estos acabados con retardador de la llama
10 contienen generalmente, en porcentaje en peso, desde apro-
ximadamente 2% hasta aproximadamente 60% del compuesto re-
tardador de la llama, desde aproximadamente 0,2% hasta apro-
ximadamente 18% del emulsificante, y desde aproximadamente
22% hasta aproximadamente 97,8% de agua; preferiblemente des-
15 de aproximadamente 4% hasta aproximadamente 40% del compues-
to retardador de la llama, desde aproximadamente 0,4% hasta
aproximadamente 12% del emulsificante, y desde aproximada-
mente 4,8% hasta aproximadamente 95,6% de agua; y más pre-
feriblemente desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente
20 30% del compuesto retardador de la llama, desde aproximada-
mente 0,5% hasta aproximadamente 9% del emulsificante, y des-
de aproximadamente 61% hasta aproximadamente 94,5% de agua.

25 Todavía otra realización del presente invento com-
prende acabados con retardadores de la llama sustancialmen-
te no acuosos. En esta realización los acabados con retar-
dador de la llama no contienen sustancialmente agua ni agen-
te emulsificante y constan del compuesto retardador de la
llama de fórmula I y el disolvente orgánico. En esta reali-
zación el disolvente orgánico es el sistema vehículo. Estos
30 acabados sustancialmente no acuosos son de particular uti-

1 lidad en tejidos incombustibles tales como terciopelo, sate-
nes, tejidos aterciopelados y similares, que pueden ser
afectados perjudicialmente por el agua. Estos acabados no
acuosos contienen generalmente desde aproximadamente 2% has
5 ta aproximadamente 60% en peso del compuesto retardador de
la llama y desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente
98% del disolvente; preferiblemente desde aproximadamente
4% hasta aproximadamente 40% de los compuestos retardadores
de la llama y desde aproximadamente 60% hasta aproximadamen-
10 te 96% del disolvente; y más preferiblemente desde aproxi-
madamente 5% hasta aproximadamente 30% del compuesto retar-
dador de la llama y desde aproximadamente 70% hasta aproxi-
madamente 95% del disolvente.

15 Los acabados con retardador de la llama de este
invento pueden tener incorporado opcionalmente un agente
humectante. Si el agente humectante es una parte constitu-
yente de dichos acabados con retardador de la llama, el
agente humectante comprendería desde aproximadamente 0,1
por ciento hasta aproximadamente 1 por ciento, preferiblemen
20 te desde aproximadamente 0,2 por ciento hasta aproximadamen-
te 0,8 por ciento, y más preferiblemente aproximadamente 0,5
por ciento de dichos acabados con retardador de la llama.
Los agentes humectantes que pueden emplearse en este inven-
to pueden seleccionarse del grupo que comprende agentes hu-
25 mectantes aniónicos, no iónicos y la mezcla no iónicos-anió-
nicos. Los ejemplos de agentes humectantes incluyen un ten-
sioactivo de fosfato aniónico en forma de ácido libre, un
éter de nonilfenil-polietilen-glicol no iónico, un octil-
-fenoxi-polietoxi-etanol no iónico, un éter de trimetil-no-
30 nil-polietilen-glicol no iónico, y un éter de polietilen-

1 -glicol no iónico de alcohol lineal. Estos y otros agentes
humectantes son bien conocidos por los expertos en la técnica
de tratamiento de tejidos.

5 También dentro del alcance de este invento están
los concentrados retardadores de la llama útiles en formular
los acabados con retardadores de la llama antes descritos.
Estos concentrados pueden clasificarse generalmente como
concentrados en emulsión que contienen disolvente útiles
en la formulación de las emulsiones que contienen disolvente
antes descritas, concentrados en emulsión sin disolvente
10 útiles en la formulación de las emulsiones sin disolvente
antes descritas, y concentrados sustancialmente no acuosos
útiles en la formulación de los acabados sustancialmente no
acuosos antes descritos.

15 Los concentrados de emulsiones que contienen disolvente
comprenden un compuesto retardador de la llama de fórmula I,
un emulsificante, y un disolvente orgánico. Estos
concentrados de emulsiones contienen generalmente, en porcentaje
en peso, desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente
20 90% del compuesto retardador de la llama, desde aproximadamente
0,25% hasta aproximadamente 45% del agente emulsificante,
y desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 80% del
disolvente; preferiblemente desde aproximadamente 25% hasta
aproximadamente 80% del compuesto retardador de la llama,
25 desde aproximadamente 1,5% hasta aproximadamente 25% del
agente emulsificante, y desde aproximadamente 3% hasta
aproximadamente 70% del disolvente orgánico, y más preferiblemente
desde aproximadamente 35% hasta aproximadamente 75% del
compuesto retardador de la llama, desde aproximadamente
30 4% hasta aproximadamente 15% del agente emulsificante, y

1 desde aproximadamente 8% hasta aproximadamente 60% del disolvente.

5 Los concentrados en emulsión sin disolvente comprenden el compuesto retardador de la llama de Fórmula I y el agente emulsificante antes descrito. Estos concentrados en emulsión contienen generalmente, en porcentaje en peso, desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 98% del compuesto retardador de la llama y desde 2% hasta aproximadamente 80% del agente emulsificante; preferiblemente desde 10 aproximadamente 30% hasta aproximadamente 98% del compuesto retardador de la llama y desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 70% del agente emulsificante; y más preferiblemente desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 95% del compuesto retardador de la llama y desde aproximadamente 15 5% hasta aproximadamente 60% del agente emulsificante.

20 Estos concentrados en emulsión pueden tener incorporado opcionalmente el agente humectante antes descrito. Si estos concentrados en emulsión contienen un agente humectante, dicho agente comprendería desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 1%, preferiblemente desde aproximadamente 0,2% hasta aproximadamente 0,8%, y más preferiblemente alrededor de 0,6% de dichos concentrados en emulsión retardadores de la llama.

25 Aunque los componentes anteriores están usualmente presentes en los intervalos antes descritos en los concentrados de emulsión del presente invento, ha de entenderse que las cantidades de los componentes pueden variar ampliamente y sin embargo producir concentrados en emulsión eficaces. Generalmente, la cantidad de compuesto retardador de la

30

14117

1 llama que está presente en el concentrado en emulsión es
una cantidad retardadora de la llama, es decir, una canti-
dad eficaz para proporcionar propiedades retardadoras de la
llama al concentrado en emulsión; la cantidad de agente
5 emulsificante presente en el concentrado en emulsión es una
cantidad emulsificante, es decir, una cantidad eficaz para
emulsificar el compuesto retardador de la llama; y la canti-
dad de disolvente presente, cuando hay disolvente incorpo-
rado en el concentrado de emulsión, es una cantidad eficaz
10 para producir un efecto solvatante en el concentrado, es de
cir, una cantidad eficaz para solvatar el compuesto retarda-
dor de la llama.

Los concentrados sustancialmente no acuosos útiles
en la formulación de un acabado con retardador de la llama
15 sustancialmente no acuoso no contienen sustancialmente agua
ni agente emulsificante. Estos concentrados comprenden un
compuesto retardador de la llama de fórmula I y el disol-
vente orgánico antes descrito. Estos concentrados contienen
una cantidad retardadora de la llama del compuesto retarda-
20 dor de la llama, es decir, una cantidad de compuesto retar-
dador de la llama eficaz para proporcionar a ellos un retra-
so en la llama, y una cantidad solvatante del disolvente,
es decir, una cantidad de disolvente eficaz para solvatar
el compuesto retardador de la llama. Generalmente, estos
25 concentrados contienen desde aproximadamente 20% hasta apro-
ximadamente 99% del compuesto retardador de la llama de Fó-
rmula I y desde 1% hasta aproximadamente 80% del disolvente;
preferiblemente desde aproximadamente 30% hasta aproximada-
mente 80% del compuesto retardador de la llama y desde 20%
30 hasta aproximadamente 70% del disolvente; y más preferible-

1 mente desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 75%
del compuesto retardador de la llama y desde aproximadamente
25% hasta aproximadamente 60% del disolvente.

5 El concentrado en emulsión retardador de la llama
puede producirse fácilmente mezclando las partes constitu-
yentes antes descritas, o en el caso del concentrado no
acuoso mezclando el compuesto retardador de la llama con el
disolvente. Los acabados con retardador de la llama pueden
10 formularse fácilmente añadiendo el concentrado en emulsión
al agua, o en el caso del acabado no acuoso el concentrado
de compuesto retardador-disolvente al mismo o diferente di-
solvente orgánico.

15 El acabado con retardador de la llama puede apli-
carse a telas textiles por cualquiera de los métodos común-
mente conocidos que prevalecen en la técnica. Entre estos
métodos están el agotamiento a presión atmosférica, el ago-
tamiento a presión, y la impregnación-secado-curado. El mé-
todo de impregnación-secado-curado se ha encontrado que es
entre todos el que produce resultados superiores. En este
20 método la temperatura del acabado con retardador de llama
durante la aplicación debe mantenerse desde aproximadamente
0°C hasta aproximadamente 27°C, y preferiblemente desde
aproximadamente 15°C hasta aproximadamente 21°C. Si es ne-
cesario, la temperatura deseada puede mantenerse durante el
25 procedimiento de impregnación empleando cualquier medio de
transferencia de calor adecuado, tal como circulación de
agua a través de la camisa en el recipiente de impregnación
que contiene el acabado con retardador de la llama.

30 Las telas textiles deben impregnarse por medios
adecuados tales que la absorción en húmedo sea generalmente

1 desde aproximadamente 30 por ciento hasta aproximadamente
150 por ciento, preferiblemente desde aproximadamente 40
por ciento hasta aproximadamente 130 por ciento, y más pre-
feriblemente desde aproximadamente 50 por ciento hasta apro-
5 ximadamente 90 por ciento del peso de la tela no tratada.
Una serie adecuada de condiciones de impregnación incluye
impregnar el tejido a aproximadamente 6 hasta 10 toneladas
de presión empleando una lazada de tejido de 1 inmersión/1
retención o 2 inmersiones/2 retenciones y un tiempo de in-
10 mersión de aproximadamente 10 a aproximadamente 12 segundos,
sometiendo después el tejido tratado a medios de escurrido
por presión para obtener la absorción en húmedo deseada en
el tejido tratado.

15 Las telas textiles tratadas deben secarse, prefe-
riblemente secarse en bastidor, ligeramente sobre el ancho
acabado, a aproximadamente 104° a aproximadamente 127°C, y
preferiblemente desde aproximadamente 104°C hasta aproxima-
damente 110°C.

20 El curado de los tejidos secos puede hacerse desde
aproximadamente 150° hasta aproximadamente 205°C durante
aproximadamente 90 segundos a aproximadamente 480 segundos;
preferiblemente el curado se hará a aproximadamente 180°C du-
rante aproximadamente 150 segundos o a 205°C durante apro-
ximadamente 90 segundos.

25 Aunque el curado y secado del tejido puede tener
lugar simultáneamente se prefiere que las operaciones de se-
cado y curado se realicen separadas.

30 Muchas telas textiles pueden tratarse con los aca-
bados con retardador de llama del presente invento. Ejemplos

1 de dichas telas textiles incluyen las celulósicas, rayón,
acrílicas, poliésteres, acetatos, nylon, y telas textiles
derivadas de fibras animales, tal como lana y mohair, y sus
mezclas. Las mezclas típicas incluyen mezclas de 35/65,
5 50/50 y 63/35 de poliéster/algodón, mezcla de 50/50 de po-
liéster/rayón, y mezcla de 50/50 de acrílico/algodón.

Los ejemplos siguientes se presentan a modo de
ilustración adicional del invento y no deben considerarse
como limitativos. Todas las partes y porcentajes incluidos
10 en los ejemplos son en peso a menos que se indique otra co-
sa.

Ejemplo 1

Se preparó un concentrado en emulsión mezclando
juntos 500,0 gramos de fosfato de bis(1,3-dicloro-2-propil)-
15 -2,2-dimetil-3-cloropropilo y 55,5 gramos de un emulsifi-
cante que consta de éster de fosfato orgánico no iónico que
posee un balance hidrófilo-lipófilo desde aproximadamente
10 a 14; es decir, AM2-10C, producido por Witco Chemical
Co., Inc.

Ejemplo 2

20 Se preparó un acabado con retardador de la llama
mezclando 333,3 gramos del concentrado en emulsión del Ejem-
plo 1 con 1166,7 gramos de agua con agitación hasta que se
formó una emulsión estable.

Ejemplo 3

25 Se preparó un acabado con retardador de la llama
sustancialmente no acuoso mezclando 120 gramos de fosfato
de bis(1,3-dicloro-2-propil)-tribromoneopentilo con 480
gramos de xileno.

30

14118

1

Ejemplo 4

Se preparó un concentrado en emulsión mezclando 248 gramos de fosfato de bis(1,3-dicloro-2-propil)-3-cloro-2,2-dibromoetil-1-propilo; 50 gramos de un emulsificante que consta de un sulfonato metálico soluble en aceite y un éter de polioxietileno mezclado en tales proporciones que el agente emulsificante posea un balance hidrófilo-lipófilo de aproximadamente 10 a 14, dicho emulsificante es Emcol N-141B[®] producido por Witco Chemical Co., y 198,4 gramos de un disolvente que comprendía 99% de aromáticos, que tiene una densidad relativa a 16°C de 0,887-0,8654, un punto de inflamación de 43°C, un Valor de butanol-Kauri de 92; dicho disolvente es Hi-Sol[®] producido por Ashland Chemical Company de Columbus, Ohio.

15

Ejemplo 5

Se preparó un acabado con retardador de la llama añadiendo 240 gramos del concentrado en emulsión del Ejemplo 4 a 360 gramos de agua con agitación hasta que se formó una emulsión estable.

20

Ejemplo 6

Se trataron muestras de tela de poliéster al 100% (Style Nº 755 Testfabric Inc., Middlesex, New Jersey) con la formulación de acabado del Ejemplo 5 por un procedimiento de impregnación, secado y curado. Las telas se secaron durante cinco minutos a 105°C y después se curaron durante 90 segundos a 205°C. El tejido curado se lavó luego durante 12 minutos en un baño que contenía agua, 0,05% de detergente y 0,10% de ceniza de sosa mantenido a aproximadamente 49°C, se enjuagó y se secó en un tambor.

30

14117

1

Ejemplo 7

Se trataron muestras de tela de poliéster al 100% (Style N° 755 Testfabric Inc., Middlesex, New Jersey) con el acabado con retardador de la llama del Ejemplo 2 por un procedimiento de impregnación secado y curado. Las telas se secaron durante cinco minutos a 105°C y después se curaron durante 90 segundos a 205°C. Las telas curadas se lavaron luego durante 10 minutos en un baño que contenía agua, 0,05% de detergente y 0,10% de ceniza de sosa y se mantuvo a aproximadamente 49°C, se enjuagaron y se secaron en un tambor.

10

Ejemplo 8

Se trataron muestras de una tela de poliéster al 100% (Style N° 755 Testfabric Inc., Middlesex, New Jersey) con el acabado con retardador de la llama sustancialmente no acuoso del Ejemplo 3 por un procedimiento de impregnación, secado y curado. La tela curada se lavó luego durante 10 minutos en un baño que contenía agua, 0,05% de detergente y 0,01% de ceniza de sosa y se mantuvo a aproximadamente 49°C, se enjuagó y se secó en un tambor. La absorción en húmedo del acabado, basada en el peso de la tela, era 71,6%.

15

20

Ejemplo 9

El retraso de la llama de las telas tratadas de los Ejemplos 6, 7 y 8, así como de la tela no tratada, se evaluó empleando los procedimientos de estado de la muestra establecidos por "Standard for the Flammability of Children's Sleepwear", U.S. Department of Commerce FF 3-71 (DOC 3-71). La duración del tratamiento retardador de la llama se determinó midiendo las longitudes de chamuscado de la tela tratada después de lavar y después de 50 ciclos de lavado y secado en una lavadora y secadora combinada Heltra.

25

30

14117

1 El retraso de la llama de las telas se determinó
 por un ensayo de combustión vertical en muestras de tela
 en las que se cosió en el medio de la muestra una puntada
 5 doble en zig-zag de un hilo de poliéster acabado con sili-
 cona. Una llama de gas metano sin aire se hizo incidir so-
 bre la costura durante tres (3) segundos y se midió la lon-
 gitud del chamuscado, y los datos de la longitud del chamus-
 10 cado se muestran inicialmente y después de 50 ciclos de la-
 vado y secado en Heltra. Los datos de la longitud del cha-
 muscado para la tela no tratada y las telas tratadas de los
 Ejemplos 6, 7 y 8 se muestran en la Tabla II siguiente.

TABLA II

Longitud del chamuscado, centímetros

Ciclos de lavado y secado

		<u>50</u>
15	No tratada	BEL ⁽¹⁾ Bel
	Ejemplo 6	7,11 8,64
	Ejemplo 7	7,62 14,99
	Ejemplo 8	6,35 7,62

20 (1) BEL - Muestra quemada la longitud completa.

La parte descriptiva anterior así como los ejem-
 25 plos contenidos en ella establecen claramente que los nuevos
 acabados con retardadores de la llama de este invento son
 capaces de hacer retardadores de la llama a materiales tex-
 tiles tratados con ellos, es decir, capaces de pasar el en-
 sayo de inflamabilidad DOC FF 3-71, aunque no presentan sig-
 30 nificativamente ninguno de los problemas asociados con la
 capacidad mutágena comúnmente encontrada con algunos retar-
 dadores de la llama comunes, es decir, los compuestos des-
 critos en la presente memoria son sustancialmente no mutá-

1 genos como se ha determinado por el ensayo Ames para la ca-
pacidad mutágena. En vista de la necesidad de un retardador
de la llama comercial eficaz que se considere no mutágeno y
que sea capaz de satisfacer los requerimientos de DOC FF
5 3-71 el presente invento, que proporciona dicho retardador
de la llama, verdaderamente debe ser considerado un gran
avance en la técnica.

A continuación en el Ejemplo 10 se ilustra la pre-
paración de uno de los compuestos, fosfato de bis(dicloro-
10 propil)-2,2-dimetil-3-cloropropilo, útil en la práctica del
presente invento.

Ejemplo 10

A una suspensión que contenía 200 ml de cloruro de
metileno y 145,6 gramos de neopentilglicol, se añadieron
15 gota a gota 192,4 gramos de tricloruro de fósforo mientras
que se mantenía la mezcla de reacción a 10°C. Después que
se completó la adición de tricloruro de fósforo la mezcla
de reacción se calentó a 35°C y se mantuvo a esta tempera-
tura durante media hora. A continuación se separó el cloruro
20 de metileno de la mezcla de reacción bajo vacío. La tempera-
tura de la mezcla de reacción se hizo descender luego hasta
por debajo de 20°C y se introdujo cloro gaseoso hasta que la
mezcla de reacción era de color amarillo. Se separó luego
el cloro en exceso y se introdujo un catalizador de tetra-
25 cloruro de titanio. La mezcla de reacción se calentó luego
a 80°C y se añadieron gota a gota 259 gramos de epiclorhidri-
na. La mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante una ho-
ra después que se completó la adición de epiclorhidrina. El
producto resultante se lavó con amoníaco acuoso seguido por
30 dos lavados con agua desionizada. El producto se secó bajo

1 vacío y se filtró en caliente proporcionando 542 gramos de un líquido transparente que era sustancialmente fosfato de bis(dicloropropil)-2,2-dimetil-3-cloropropilo (compuesto 2 en la Tabla I).

5 Basadas en esta descripción, surgirán de forma natural para los expertos en la técnica muchas otras modificaciones y ramificaciones. Se intenta que éstas estén comprendidas dentro del alcance de este invento.

10

15

20

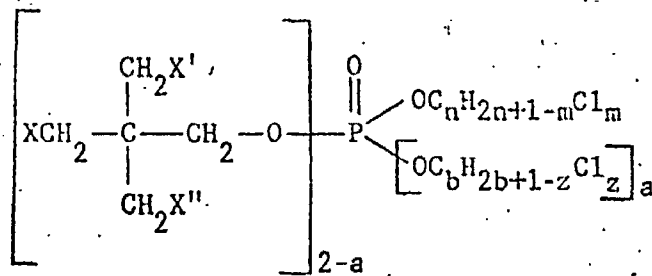
25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar un material textil retardador de la llama que comprende las etapas de: (a) mantener un acabado textil retardador de la llama a una temperatura de aproximadamente 0 a 27°C, en donde dicho acabado comprende: (i) una cantidad retardadora de la llama de un compuesto retardador de la llama de la fórmula

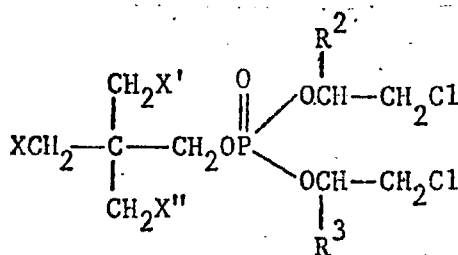


en la que X, X' y X'' son hidrógeno, cloro y bromo; a es 0 ó 1; n es un número entero de 1 a 7; m es un número de 1 a n; b es un número entero de 1 a 7; y z es un número entero de 1 a b; (ii) una cantidad emulsificante de un agente emulsificante; y (iii) agua; (b) impregnar dicho material textil con dicho acabado hasta una absorción en húmedo de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 por ciento (en peso de material textil no tratado); (c) secar dicho material textil a una temperatura de aproximadamente 104 a aproximada-

1 mente 127°C, y (d) curar dicho material textil a una temperatura de aproximadamente 150 a aproximadamente 205°C durante aproximadamente 90 a aproximadamente 180 segundos.

5 2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que: (a) a es 1; y (b) dicho material textil se impregna hasta una absorción en húmedo de aproximadamente 40% a aproximadamente 130%.

10 3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicho compuesto retardador de la llama tiene la fórmula



15

en la que X, X' y X'' son como se han definido antes; y R² y R³ se seleccionan independientemente de hidrógeno, cloro, metilo y clorometilo.

20 4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que el agente emulsificante posee un valor del balance hidrófilo-lipófilo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 14.

25 5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que dicho acabado también contiene una pequeña cantidad de agente humectante.

6ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que X es cloro, X' y X'' son bromo, y R² y R³ son hidrógeno.

30 7ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que X es cloro, X' y X'' son hidrógeno, y R²

1 y R³ son clorometilo.

8^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3^a, en el que X, X' y X'' son bromo, y R² y R³ son clorometilo.

5 9^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3^a, en el que X, X' y X'' son cloro, y R² y R³ son metilo.

10 10^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3^a, en el que X es cloro, X' y X'' son bromo, y R² y R³ son clorometilo.

11^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el que dicho acabado retardador de la llama también contiene una cantidad solvatante de un disolvente orgánico.

15 12^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11^a, en el que dicho disolvente orgánico es sustancialmente inmisible en agua.

20 13^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12^a, en el que dicho disolvente orgánico tiene un punto de inflamación de al menos 27°C y un punto de ebullición dentro del intervalo de aproximadamente 149° a aproximadamente 177°C.

25 14^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2^a, en el que dicho acabado retardador de la llama también contiene una cantidad solvatante de un disolvente orgánico.

15^a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3^a, en el que dicho retardador de la llama contiene también una cantidad solvatante de un disolvente orgánico.

30 16^a.- Un procedimiento para preparar un material

1 textil retardador de la llama.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

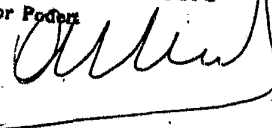
5 Esta Memoria consta de TREINTA Y SEIS hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29.DIC.1977

P.A.

10

Oscar de Elizaburu
Por Poderes



15

20

25


30

13127

VAL