

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10	A1
21	467.081		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	17-2-78		

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	21) NUMERO				
	6687/77		17 de Febrero de 1.977		INGLATERRA
	39721/77		23 de Septiembre de 1.977		INGLATERRA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,1,1,2-TETRAFLUORETANO DE ALTA PUREZA.

71	SOLICITANTE (S)
	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra,

72	INVENTOR (ES)
	JOHN IRVINE DARRAGH, RICHARD LLEWELLYN POWELL, STEPHEN ELLIS POTTER y STEPHEN LESLIE BELL.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO,

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,1,1,2-tetrafluoretano de elevado grado de pureza.

5 De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la preparación de 1,1,1,2-tetrafluoretano que comprende hacer reaccionar, en fase de vapor, a temperatura elevada, un haloetano de fórmula CX_3CH_2Y donde X es bromo, cloro o fluor e Y es bromo o cloro, con fluoruro de hidrógeno, en presencia de un catalizador que es óxido de cromo o que es
10 por lo menos en parte fluoruro de cromo básico.

En el material de partida haloetano X puede ser solamente cloro, solamente fluor, solamente bromo o una combinación de dos o tres de dichos halógenos. De preferencia X es cloro y/o fluor e Y es cloro. De preferencia también por lo
15 menos uno de los substituyentes X es fluor. Un haloetano muy adecuado es el que tiene tres átomos de fluor, más particularmente, 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

El catalizador de óxido de cromo puede consistir en óxido de cromo solamente. El óxido de cromo puede activarse
20 por calentamiento en atmósfera inerte. Nuevamente el catalizador puede comprender un fluoruro de cromo básico en el que el cromo está asociado con átomos de oxígeno y fluor. Se ha hallado que empleando un catalizador de óxido de cromo preparado por calentamiento de una sal de cromo rápidamente descomponible por
25 ejemplo hidróxido de cromo en aire u oxígeno tal como se describe en nuestra memoria de la patente británica Nº 976883 en el presente procedimiento pueden obtenerse rendimientos útiles del 1,1,1,2-tetrafluoretano deseado.

Es particularmente preferido en el presente procedimiento emplear un catalizador de óxido de cromo que se obtiene
30

tratando una pasta de hidróxido de cromo con vapor tal como se describe más detalladamente y se reivindica en la memoria de la patente británica Nº 1.302.224. El catalizador puede comprimirse en píldoras y usarse en un lecho fijo. Alternativa-
5 mente el catalizador de un tamaño de partícula apropiado puede usarse en un lecho fluidificado. El catalizador granulado o no granulado puede someterse a un tratamiento de fluoración haciendo pasar fluoruro de hidrógeno sobre un catalizador a 250°C a 450°C durante por lo menos 30 minutos. En cualquier caso el
10 catalizador puede recoger cantidades variables de fluor cuando se usa en el presente procedimiento.

La cantidad de fluoruro de hidrógeno empleado en el procedimiento depende en gran medida del material de partida de haloetano. Por lo menos la cantidad estequiométrica de
15 fluoruro de hidrógeno es usualmente empleada por mol de material de partida de haloetano. Se prefiere emplear un exceso de la cantidad estequiométrica pero no superior a seis veces la cantidad estequiométrica de fluoruro de hidrógeno en el presente procedimiento. Se prefiere emplear por lo menos dos moles
20 pero no más de seis moles de fluoruro de hidrógeno por mol de dicho material de partida orgánico, por ejemplo 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

Las temperaturas preferidas en el presente procedimiento están en la gama de 300°C a 400°C por ejemplo 325°C a
25 375°C. Los tiempos de contacto preferido están en la gama de 2 a 60 segundos. Pueden emplearse presiones atmosféricas o superatmosféricas.

El material de partida orgánico no reaccionado, fluoruro de hidrógeno o subproductos por ejemplo haloetanos que con-
30 tienen átomos de cloro en el grupo CX₃ pueden recircularse al

procedimiento para su reacción adicional para proporcionar el compuesto deseado.

5 En el presente procedimiento particularmente cuando se opera bajo las condiciones preferidas del procedimiento se obtienen selectividades muy elevadas del 1,1,1,2-tetrafluore-

10 Cuando el sustituyente Y en el material de partida de haloetano es cloro puede formarse adicionalmente al producto deseado asim tetrafluoretano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) una pequeña cantidad de 1,1-difluor-2-cloroetileno ($\text{CF}_3\text{=CHCl}$) como sub-producto. Esto ocurre cuando el material de partida orgánico en la reacción de hidrofluoración es 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

15 Es deseable seguir reduciendo incluso pequeñas cantidades de dicho difluorcloroetileno pero esto es extremadamente difícil de lograr mediante métodos convencionales, por ejemplo, por destilación fraccionada.

20 Se ha hallado que el difluorcloroetileno contenido en asim tetrafluoretano puede reducirse en su contenido tratando el asim tetrafluoretano impuro ya sea con fluoruro de hidrógeno en presencia de catalizadores usados en el presente procedimiento para la preparación de asim tetrafluoretano pero a temperaturas mucho más inferiores o poniendo íntimamente en contacto dicho asim tetrafluoretano impuro a temperatura muy inferior en la fase líquida con un permanganato de metal.

25 De acuerdo con otra característica de la presente invención se provee un procedimiento para la preparación de 1,1,1,2-tetrafluoretano tal como se ha descrito en lo que antecede en el que el sustituyente Y en el material de partida haloetano es cloro y donde el producto 1,1,1,2-tetrafluoretano que contiene 1,1-difluor-2-cloro-etileno como impureza se pone conjun-

30

tamente con el fluoruro de hidrógeno en contacto con un catalizador que es óxido de cromo o que es por lo menos en parte fluoruro de cromo básico a una temperatura en la gama de 100°C a 275°C con lo cual se reduce dicho contenido de haloetileno.

5 El asim tetrafluoretano impuro a ser tratado para eliminar la impureza de haloetileno puede ser el producto crudo que está asociado con otros haloetanos que contienen fluor incluyendo uno o más de 1,1,1,2,2-pentafluoretano ($\text{CF}_3 \text{CHF}_2$), 1,1,1,2-tetrafluor-2-cloroetano ($\text{CF}_3 \text{CHClF}$), 1,1,1-trifluoretano ($\text{CF}_3 \text{CH}_3$) y 1,1,1-trifluor-2-cloroetano ($\text{CF}_3 \text{CH}_2\text{Cl}$).

10 Tal producto de reacción crudo puede obtenerse haciendo reaccionar 1,1,1-trifluor-2-cloroetano con fluoruro de hidrógeno a temperaturas en la gama de 300°C a 400°C en presencia de un catalizador que es óxido de cromo o que es por lo menos en parte fluoruro de cromo básico tal como se ha descrito previamente.

15 La manera de llevar a cabo el procedimiento de esta característica adicional de la invención es susceptible de variaciones considerables. En un método el producto de reacción impuro crudo obtenido por hidrofluoración de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano que comprende asim tetrafluoretano, conteniendo dichos otros haloetanos fluor y fluoruro de hidrógeno no reaccionado que sale de un reactor, se pasa dentro de un segundo reactor que contiene un catalizador que es óxido de cromo o dentro de por lo menos una parte de fluoruro de cromo básico y se mantiene a 100°C a 275°C con lo cual dicha impureza se elimina casi completamente. Tal producto de reacción crudo se asociará también al cloruro de hidrógeno derivado por reacción de fluoruro de hidrógeno con material de partida orgánico, pero tal cloruro de hidrógeno no necesita eliminarse antes de pa

20

25

30

sar al segundo reactor. En otra variante el procedimiento se lleva a cabo en un reactor único que tiene una primera zona de reacción que contiene un catalizador que es un óxido de cromo o que es por lo menos en parte fluoruro de cromo básico mantenido a una temperatura (más elevada que la de la segunda zona) de 300°C a 400°C con lo cual se efectúa la hidrofluoración de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano. El producto orgánico impuro crudo conjuntamente con fluoruro de hidrógeno no reaccionado (y cloruro de hidrógeno) de la primera zona de reacción se elimina a la segunda parte de la zona de reacción que contiene dicho óxido de cromo o catalizador de fluoruro de cromo básico mantenido a una temperatura de 100°C a 275°C con lo cual la cantidad de contaminante 1,1-difluor-2-cloroetileno en el producto crudo se ve considerablemente reducida. El asim tetrafluoretano puede recuperarse a partir de la mezcla de reacción que sale del reactor mediante medios convencionales, por ejemplo, por destilación fraccionada.

Las temperaturas preferidas en el procedimiento de purificación están en la gama de 125°C a 250°C. Los tiempos de contacto están usualmente dentro de la gama de 2 a 20 segundos y de preferencia en la gama de 3 a 15 segundos. Pueden emplearse presiones atmosféricas o superatmosféricas.

De acuerdo con otra característica de la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de 1,1,1,2-tetrafluoretano tal como se ha descrito en lo que antecede en el que el sustituyente Y en el material de partida de haloetano es cloro y donde el producto 1,1,1,2-tetrafluoretano que contiene 1,1-difluor-2-cloroetileno como impureza está íntimamente en contacto con un permanganato de metal.

El tratamiento con permanganato se lleva a cabo usual

mente en un medio líquido. De preferencia se usan solventes acuosos, o no acuosos para el permanganato particularmente solventes orgánicos o mezclas de los mismos, que no sean apreciablemente atacados por el permanganato. Es particularmente adecuado usar el permanganato en forma de una solución acuosa.

El permanganato puede ser en particular permanganato de metal alcalino o metal alcalinotérreo y la solución de permanganato puede ser ácida, neutra o alcalina. De la última se prefiere una solución neutra o alcalina. Si la solución debe ser alcalina esto puede lograrse de manera conveniente por adición de un hidróxido de metal alcalino aunque pueden usarse otras bases si se desea, por ejemplo hidróxidos de metal alcalinotérreo o amoniacoo.

Pueden obtenerse resultados útiles cuando se usa desde 0,1 % hasta 10 % en peso en fase acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Proporciones inferiores a las proporciones elevadas de un 10 % en peso de NaOH ó KOH son las preferidas y es particularmente preferido emplear concentraciones de 0,5 % hasta 2 % en peso de NaOH ó KOH en fase acuosa.

Los permanganatos de sodio y potasio son permanganatos metálicos particularmente útiles. Pueden obtenerse resultados útiles con varias concentraciones de permanganato en la fase acuosa. Por ejemplo se obtienen buenos resultados cuando se usan 20 g/l a 60 g/l de permanganato de potasio en fase acuosa.

La temperatura usada en el tratamiento con permanganato acuoso está usualmente dentro de la gama de 10°C hasta el punto de ebullición de la mezcla, por ejemplo 15°C a 40°C.

El asim tetrafluoretano contaminado puede ser un producto crudo asociado con el material de partida orgánico y otros

subproductos de haloetano que contienen fluor tal como ya se ha descrito. Sin embargo el producto crudo puede destilarse fraccionadamente para dar un producto que consiste esencialmente en 1,1,1,2-tetrafluoretano y 1,1-difluor-2-cloroetileno impureza.

Los tiempos de tratamiento con permanganato acuoso pueden variar de acuerdo con las condiciones del procedimiento. Por ejemplo pueden emplearse tiempos de tratamiento en la gama de 5 minutos a 90 minutos.

Las proporciones relativas de solución acuosa de permanganato a asim tetrafluoretano crudo pueden variar considerablemente y las proporciones óptimas dependerán de tales factores como el cuidado en la mezcla, la cantidad de impureza, la temperatura de tratamiento y la composición del producto. Por lo tanto la proporción en volumen de permanganato acuoso a material orgánico crudo está usualmente dentro de la gama de 1:0,1 a 1:10, por ejemplo 1:0,2 a 1:6.

Después de agitación del material orgánico con permanganato acuoso la mezcla se deja separar en dos capas distintas y el asim tetrafluoretano inferior purificado puede destilarse por fraccionamiento.

El 1,1,1,2-tetrafluoretano que tiene un bajo punto de ebullición ($-26,5^{\circ}\text{C}$) es útil como refrigerante, por ejemplo, en las técnicas de congelación de alimentos. Es útil como propulsor de aerosol y como agente espumante de soplado.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Los porcentajes son v/v a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

En un reactor tubular de níquel de 90 cm de largo y 2 cm de diámetro interno se colocaron 150 g de un catalizador

de óxido de cromo. El último había sido preparado por tratamiento en vapor de una pasta de hidróxido de cromo a 95°C durante 18 horas, y calcinado subsiguientemente a 340°C durante 11 horas tal como se describe en nuestra memoria de la patente británica N° 1.307.224. Luego el catalizador fué pretratado con fluoruro de hidrógeno a 350°C durante 4 horas.

El reactor tubular se calentó en horno eléctrico y la temperatura dentro del reactor se mantuvo a 350°C.

1827 g de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano se hicieron pasar conjuntamente con una cantidad de fluoruro de hidrógeno por un catalizador en un periodo total de 55 horas. La relación molar de HF:CF₃CH₂Cl fué de 4:1. El tiempo de contacto fué de 7 segundos.

Se recogió el producto, se lavó con agua, se raspó con 2,5 % p/p de solución de KOH acuosa y se secó.

El producto orgánico así obtenido contenía 18,2 % de 1,1,1,2-tetrafluoretano, 1,65 % de una mezcla de pentafluoretano con 1,1,1-trifluoretano, 0,12 % de 1,1-difluor-2-cloroetileno y 80 % de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano que está disponible para recirculación al procedimiento. Al final del ensayo no hubo evidencia de deterioro de la actividad del catalizador. El balance de carbono fué de 94 %.

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el tiempo de contacto fué de 14 segundos. Después de 2 horas se analizó la corriente de gas de salida y se halló que contenía:

22,2 % 1,1,1,2-tetrafluoretano

1,94% de una mezcla de pentafluoretano con 1,1,1-trifluoretano

0,13 % 1,1-difluor-2-cloroetileno
75,7 % 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el tiempo de contacto fué de 28 segundos. Después de 2 horas se analizó la corriente de salida de gas y se halló que contenía:

25,2 % 1,1,1,2-tetrafluoretano
2,4 % de una mezcla de pentafluoretano con 1,1,1-trifluor-etano
0,08% 1,1-difluor-2-cloroetileno
72,3 % 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la relación molar de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano a fluoruro de hidrógeno fué de 8,6:1. Después de 2 horas se analizó la corriente de salida de gas y se halló que contenía:

27,4 % 1,1,1,2-tetrafluoretano
1,4 % de una mezcla de pentafluoretano con 1,1,1-trifluor-etano
0,05% 1,1-difluor-2-cloroetano
71,2 % 1,1,1-trifluor-2-cloroetano.

EJEMPLO 5

A un reactor tubular de níquel de 90 cm de largo y 2,5 cm de diámetro interno se colocaron 130 g de un catalizador de óxido de cromo. Este último había sido preparado por tratamiento en vapor de una pasta de hidróxido de cromo a 95°C durante 18 horas, y calcinado subsiguientemente a 340°C tal como se describe en nuestra memoria de la patente británica N° 1.307.224. Luego se pretrató el catalizador con fluoruro de

hidrógeno a 350°C durante 4 horas. El reactor tubular se calentó en horno eléctrico y la temperatura dentro del reactor se mantuvo en la gama de 335°C a 355°C.

5 Este reactor se conectó a un segundo reactor similar que contiene la misma cantidad de dicho catalizador pero manteniéndolo a 160°C.

10 89 g de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano se hicieron pasar conjuntamente con una cantidad de fluoruro de hidrógeno sobre un lecho de catalizador fijo en un período total de 3 horas. La relación molar de HF:CF₃CH₂Cl fué 3:1. El tiempo de contacto fué de 7 segundos. El gas de salida que abandonaba el reactor fué analizado por cromatografía de gas/líquido y se halló que contenía (%).

	CF ₃ CH ₂ F	12,63
15	CF ₂ = CHCl	0,53
	CF ₃ CHClF	0,04
	OTROS	0,375
	CF ₃ CH ₃	0,17
	CF ₃ CHF ₂	0,02
20	CF ₃ CH ₂ Cl	86,23

Dicho gas de salida contenía fluoruro de hidrógeno y se hizo pasar a un segundo reactor similar siendo el tiempo de contacto de 7 segundos. El gas de salida que abandonaba el segundo reactor fué analizado por cromatografía de gas/líquido y se halló que contenía (%)

	CH ₃ CH ₂ F	12,63
	CF ₂ = CHCl	0,0007
	CF ₃ CHClF	0,06
	OTROS	0,1
30	CF ₃ CH ₃	0,18

CF_3CHF_2	0,0005
CF_3CH_2Cl	87,0

EJEMPLO 6

5 Un producto orgánico crudo que contenía 16 % de 1,1,1,2-tetrafluoretano, 93 % de 1,1,1-trifluor-2-cloroetano, 0,8 % de pentafluoretano y 1000 ppm de 1,1-difluor-2-cloroetileno contaminante fué obtenido por un método substancialmente como se describe en el Ejemplo 1.

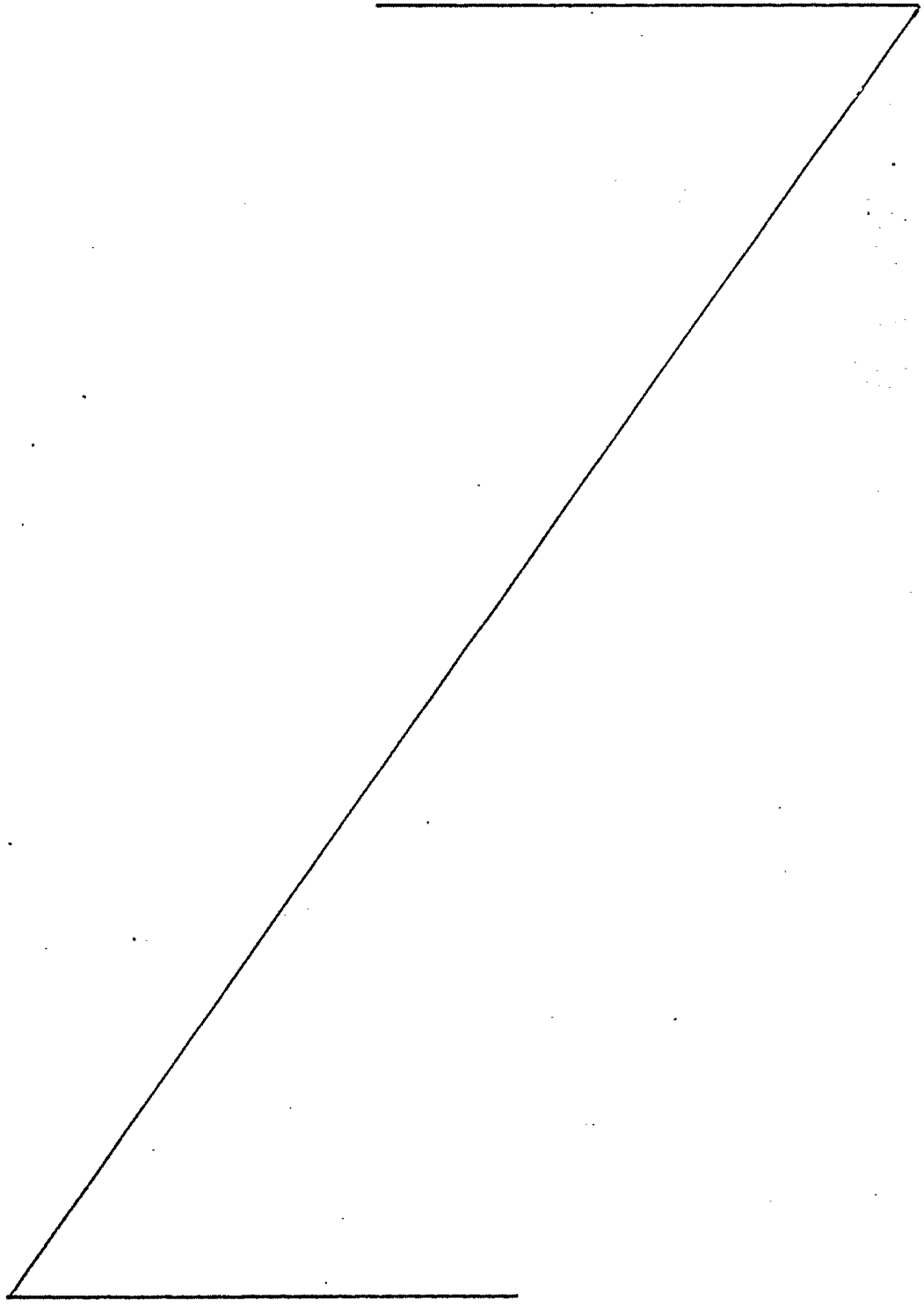
10 Se tomaron muestras de una solución acuosa de permanganato que contenía 10 g de NaOH, 60 g de $KMnO_4$, y 1500 g de agua. Estos se colocaron conjuntamente con dicho producto orgánico crudo en una autoclave en varias relaciones (v/v) y se agitaron vigorosamente a diferentes temperaturas bajo presión autógena. Después de los ensayos las mezclas se dejaron sedi-
15 mentar y la capa orgánica inferior se recuperó y analizó para determinar el contenido de 1,1-difluor-2-cloroetileno remanente. Los resultados se indican en la Tabla.

T A B L A

20	$KMnO_4$ /Relación de producto orgánico	Temp. °C.	Tiempo min.	$CF_2 = CHCl$ ppm v/v remanente en producto orgánico
	1:1	30°C	15	5
		30°C	90	No detectable
	1:5	20°C	60	5
	1:0,2	20°C	20	10
25			30	7
		30°C	20	7,5
			30	5

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para preparar 1,1,1,2-tetrafluor-
etano de alta pureza, caracterizado porque comprende hacer
reaccionar, en fase vapor, a temperatura elevada, preferente-
mente a 300-400°C, un haloetano de fórmula CX_3CH_2Y donde X es
bromo, cloro o fluor e Y es bromo o cloro con fluoruro de hi-
drógeno, en presencia de un catalizador que es óxido de cromo
o que es por lo menos en parte fluoruro de cromo básico.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque como haloetano se hace reaccionar 1,1,1-tri-
fluor-2-cloroetano.

15 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, caracterizado porque se emplea por lo me-
nos la cantidad estequiométrica de fluoruro de hidrógeno re-
querida para la conversión del material de partida de haloeta-
no a 1,1,1,2-tetrafluoretano, con preferencia por lo menos dos
moles pero no más de seis moles de fluoruro de hidrógeno por
mol de dicho material de partida orgánico.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque el sustituyente Y en el material de par-
tida de haloetano es cloro y el producto 1,1,1,2-tetrafluoreta
no, que contiene 1,1-difluor-2-cloroetileno como impureza, se
pone en contacto con fluoruro de hidrógeno junto con el citado
catalizador, a una temperatura en la gama de 100°C a 275°C,
25 con lo cual se reduce dicho contenido en haloetileno.

30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-
terizado porque el 1,1,1,2-tetrafluoretano impuro está asocia-
do con otros haloetanos que contienen fluor incluyendo uno o
más de pentafluoretano, 1,1,1,2-tetrafluor-2-cloroetano, 1,1,1-
-trifluoretano y 1,1,1-trifluor-2-cloroetano; y el producto im

5 puro que comprende 1,1,1,2-tetrafluoretano, dichos otros halo-
etanos que contienen fluor y el fluoruro de hidrógeno no reac-
cionado que sale del reactor, se hacen pasar a un segundo reac-
tor que contiene a dicho catalizador, mantenido a una tempera-
tura en la gama de 100°C a 275°C.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-
rizado porque se lleva a cabo en un reactor único que tiene
una primera zona de reacción que contiene a dicho catalizador
mantenido a una temperatura de 300°C a 400°C para producir di-
cho producto orgánico impuro crudo, que comprende 1,1,1,2-te-
trafluorstano, otros haloetanos y fluoruro de hidrógeno no reac-
cionado, el cual se alimenta a una segunda parte de la zona de
reacción y que contiene dicho catalizador, mantenida a una tem-
peratura en la gama de 100°C a 275°C, con lo cual se reduce la
15 cantidad de contaminante de 1,1-difluor-2-cloroetileno.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-
racterizado porque el sustituyente Y en el material de parti-
da de haloetano es cloro y el producto 1,1,1,2-tetrafluoreta-
no, que contiene 1,1-difluor-2-cloroetileno como impureza, se
pone íntimamente en contacto, con preferencia en un medio lí-
quido, con un permanganato de metal, con lo cual se reduce el
contenido en haloetileno.

25 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracte-
rizado porque el 1,1,1,2-tetrafluoretano impuro se pone ín-
timamente en contacto con una solución acuosa de un permanganato,
con preferencia un permanganato de metal alcalino o de me-
tal alcalinotérreo, cuya solución es neutra o alcalina, a una
temperatura entre 10°C y el punto de ebullición de la mezcla,
con preferencia entre 15 y 40°C.

30 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

5 caciones 7 y 8, caracterizado porque el 1,1,1,2-tetrafluoreta-
no impuro asociado con el material de partida orgánico y otros
subproductos de haloetano que contienen fluor, se destila
fraccionadamente para dar un producto impuro que consiste esen-
cialmente en 1,1,1,2-tetrafluoretano y 1,1-difluor-2-cloroeti-
lino que es luego sometido a tratamiento con el permanganato
metálico.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracte-
rizado porque la proporción en volumen de permanganato acuo-
so a dicho producto impuro está en la gama de 1:0,1 a 1:10.

11ª.- Procedimiento para preparar 1,1,1,2-tetrafluor-
etano de alta pureza, tal y como queda sustancialmente descri-
to en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

5 ABR. 1978

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Y EL COMITÉ ASesor
p. p. Ramón L. Suarez Diaz

