

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.

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	469214	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	27 ABR 1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77/13 620	27 de Abril de 1.977	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G 69/28 / B29H 9/02	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION EN DISCONTINUO DE UNA POLIAMIDA.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC-TEXTILE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5 Avenue Percier, 75.008 PARIS (Francia)

72 INVENTOR (ES)
Vincent ROCHINA.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de poliparafenileno-tereftalamida y sus copolímeros de viscosidad inherente elevada.

5 La patente francesa 2.010.753 se refiere a composiciones anisótropas de poliamidas aromáticas del tipo de la poliparafenileno-tereftalamida de viscosidad inherente generalmente superior a 1 y de líquidos que pueden ser, al lado del ácido sulfúrico y del ácido fluorhídrico, diferentes amidas y ureas, en particular la dimetilacetamida (DMAC), la N-metilpirrolidona-2 (NMP), la hexametilfosfotriamida (HMPT) y la tetrametilurea
10 (TMU). Sales tales como el cloruro de litio ó de calcio pueden añadirse a las amidas y ureas. En esta patente, se preconiza la preparación de la poliparafenileno-tereftalamida (PPD-T) en la mezcla HMPT/NMP en la proporción 1/2 en peso. Pero se sabe ahora que HMPT constituye un producto peligroso por sus propiedades cancerígenas, de modo que su utilización necesita grandes precauciones que complican enormemente el procedimiento. Esta patente
15 menciona también la posibilidad de preparar otros polímeros aromáticos in situ en el disolvente de las composiciones a hilar. Se trata por ejemplo del caso de la poliparabenzamida cuya preparación en TMU es finalizada en presencia de LiCl procedente de la neutralización por carbonato de litio del HCl formado. Pero este procedimiento conduce a polímeros de débil viscosidad. Ocurre igualmente con la preparación de poli (cloro-p-fenileno-tereftalamida) en una mezcla de DMAC con 1 % de LiCl, pero se trata aquí de un polímero mucho más soluble que el PPD-T. Otras patentes más recientes únicamente preconizan, para la obtención de PPD-T de alta viscosidad, el empleo de disolventes orgánicos tales como la mezcla HMPT/NMP según la solicitud de patente francesa 2.134.582 publicada el 8 de Diciembre de 1.972
20 e incluso el HMPT puro según la US 3.850.888.

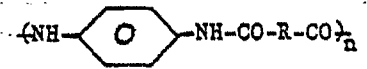
A.A. FERODOV, V.M. SAVINOV y L.B. SOKOLOV, Pol. Science URSS 12, nº 10 (1.970) describen la obtención de PPD-T en mezclas de diferentes
30 disolventes: NMP, DMAC, HMPT y TMU con bromuro ó cloruro de litio. Pero la

viscosidad inherente de los polímeros obtenidos es siempre baja y no sobrepasa 2,6 después de una maduración de 3 horas.

D. CHODKOWSKI, J. MACKOWIAK, W. KOZLOWSKI y H. ORZECHOWSKA, Polimery 1.971, p. 514-515, han descrito la obtención de PPD-T en mezclas DMAC con cloruro de litio, bromuro de litio ó cloruro de calcio. Aquí todavía la viscosidad de los polímeros obtenidos es bastante escasa.

La solicitud de patente francesa 2.301.548 publicada el 17 de Septiembre de 1.976 se refiere a la preparación de PPD-T de viscosidad inherente de al menos 2,5 (medida en una solución a 25°C y al 0,5 % en peso de PPD-T en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % en peso) por reacción de p-fenilendiamina y de cloruro de tereftaloilo en una mezcla de NMP y de cloruro de calcio en proporción de al menos 5 % con respecto a NMP, pero preferentemente superior y más allá del límite de solubilidad para quedar en suspensión e incluso en cantidad en peso al menos igual a la cantidad en peso de PPD-T formada si se desean obtener valores elevados de la viscosidad. Dicho procedimiento que preconiza y ejemplifica la utilización de una gran cantidad de cloruro de calcio aparece costoso, difícil de realizar industrialmente. En particular dicho procedimiento utiliza cantidades tan importantes de cloruro de calcio, perfectamente conocido por su higroscopicidad, puede conducir a dificultades considerables de deshidratación, manipulación, recuperación, regeneración y tratamiento de los efluentes.

La invención se refiere a un procedimiento de obtención, en discontinuo, de una poliamida de fórmula genérica:



en la que el 50 al 100 % de los radicales R son radicales p-fenileno y 0 a 50 % son radicales n-butileno, de viscosidad inherente de al menos 3 (medida a 25°C en una solución en ácido sulfúrico al 100 % y a la concentración de 0,5 g de polímero en 100 ml de disolvente), caracterizado porque se hace reaccionar cloruro de tereftaloilo y eventualmente cloruro de adi-

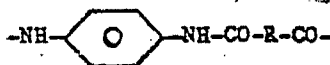
poilo, en una solución de parafenilendiamina y/o de diamino-4,4'- adipanilida, en una mezcla de N-metilpirrolidona-2 y de cloruro de calcio en condiciones tales que:

5 - el ó los cloruros de ácido y la ó las diaminas estén en proporciones sensiblemente estequiométricas,

- la solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl₂ sea homogénea y sustancialmente anhidra,

- la proporción en cloruro de calcio sea tal que la relación C_m entre el número de moles de CaCl₂ y el número de motivos:

10



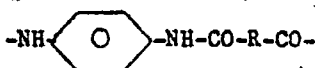
sea de al menos 0,70,

15 - las cantidades relativas de reactivos y de disolventes se eligen de tal forma que al final de la reacción, la proporción en polímero de la composición obtenida esté comprendida entre 5 y 16 % en peso expresada con respecto a la N-metilpirrolidona-2.

La figura 1 anexa representa un gráfico en el que se llevan en abscisas la relación cloruro de calcio/NMP expresada en % en peso:

20 $\frac{CaCl_2}{NMP} \%$, en ordenadas la relación polímero/NMP expresada en % en peso:

$\frac{polímero}{NMP} \%$ y en líneas oblicuas las curvas correspondientes a diversas relaciones molares expresadas por $C_m = \text{moles } CaCl_2/\text{motivo}$:



25 En este gráfico, elcuadrilátero A B C D representa los puntos correspondientes al procedimiento según la invención, que permiten obtener un polímero de viscosidad inherente superior a 3.

Los segmentos AB y CD corresponden respectivamente a las proporciones en polímeros de 16 y 5 % en peso con respecto a NMP. El segmento AD se encuentra en la curva correspondiente a una relación molar C_m de 0,70

30 Finalmente, el segmento BC está situado en la línea de límite de solubili-

dad del cloruro de calcio en la solución de diamina. En la figura 1, se -
traza a 8 % de CaCl_2/NMP , lo que generalmente se considera como un máximo
y puede que no sea conveniente en algunas condiciones operatorias y en -
particular cuando la temperatura de la solución de diamina es muy baja y/o
5 el medio muy anhidro.

Preferentemente, la proporción en cloruro de calcio está com-
prendida entre 2 y 8 % en peso con respecto a NMP.

Los puntos marcados en este gráfico representan diferentes -
ensayos realizados y descritos en los ejemplos.

10 Cuando se desea obtener el copolímero poliparafenileno-terefta-
lamida-adipamida, se puede ó bien hacer reaccionar los cloruros de terefta-
taloilo y de adipoilo en mezcla ó por separado en una solución de parafe-
nilenodiamina, ó bien hacer reaccionar el cloruro de tereftaloilo en una
solución de diamino-4,4'-adipanilida solo ó en mezcla con parafenileno-
15 mina, ó incluso hacer reaccionar la mezcla de cloruros en una solución de
la mezcla de diaminas.

La adición del ó de los cloruros puede hacerse en una ó varias
veces en intervalos que pueden variar desde algunos segundos a algunos -
días de almacenamiento intermedio de la mezcla de diamina y de prepolímero
20 así obtenida.

Para mayor comodidad en lo que sigue del texto de la presente
Memoria, se utilizará el término dicloruro para designar tanto el cloruro
de tereftaloilo como su mezcla con cloruro de adipoilo. Asimismo, se utili-
zará el término diamina para designar tanto la parafenilendiamina como la
25 diamino-4,4'-adipanilida ó su mezcla entre sí ó con el prepolímero eventual-
mente formado.

Para la realización del procedimiento según la invención, es
muy importante que la estequiometría entre dicloruro y diamina sea perfec-
tamente respetada para conseguir una viscosidad elevada. Por tanto es con-
30 veniente estudiar la reacción previamente mediante ensayos simples para -

ajustar la relación entre dicloruro y diamina en función de su pureza respectiva y de la sequedad del disolvente.

5 La reacción entre el dicloruro y la diamina es muy rápida, del orden de algunos segundos a algunos minutos según la temperatura, por lo que es preciso efectuar el mezclado por medio de una agitación muy eficaz.

10 La disolución de diamina en la mezcla NMP + CaCl_2 debe ser homogénea, es decir que no debe en particular contener, en el momento de su utilización, cloruro de calcio solo ó complejoado en suspensión que entorpecería sin ninguna contrapartida su costo. Para ello, la concentración en peso de cloruro de calcio en NMP no debe sobrepasar el 6 al 8 % en peso, aproximadamente, variando el límite de solubilidad en función de la proporción en agua y de la temperatura de la solución de diamina, de la naturaleza y la cantidad de diamina, del procedimiento de disolución (tiempo y temperatura en particular) así como de la presentación del cloruro de calcio (polvo, escamas ó cristales).

15 La solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl_2 debe ser sustancialmente anhidra, es decir que su proporción en agua no debe sobrepasar 1.500 ppm pero generalmente se prefiere no sobrepasar 1.000 y preferentemente 500 incluso 200 ppm en peso de agua.

20 La temperatura de la solución de diamina será generalmente inferior ó igual a 50°C y preferentemente entre 0 y 30°C para la obtención de viscosidades elevadas, aunque se pueda igualmente utilizar en algunos casos temperaturas un poco más altas que 30°C , pero sobre todo temperaturas inferiores a 0°C , mientras la solución de diamina no cristalice.

25 El cloruro de tereftaloilo se introduce preferentemente en polvo para no recalentar demasiado el medio reaccional aunque igualmente se pueda utilizarle en estado fundido. El cloruro de adipoilo, al estar en estado líquido a temperatura ordinaria y hasta -2°C , generalmente se introduce en el medio reaccional en esta forma.

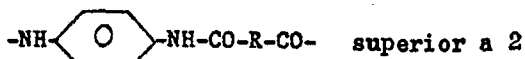
30 La viscosidad de los polímeros obtenidos mediante el procedi-

miento según la invención es tanto más elevada cuanto más cerca se trabaja de la estequiometría real, es decir la estequiometría que tenga en cuenta la pureza de los reactivos y del disolvente y que se determine mediante ensayos previos en varias relaciones molares situadas a una y otra parte de la relación 1.

Además, la temperatura de la solución de diamina debe ser tanto más baja cuanto más elevada es la concentración en polímero de la composición final. Sobre todo debe ser tanto más baja cuanto más débil es la concentración en cloruro de calcio. Tan es así que generalmente se prefiere utilizar una solución de diamina a una temperatura inferior a 20°C para una concentración en polímeros superior al 10 %. Asimismo, es preferible utilizar una temperatura inferior a 10°C cuando la proporción en cloruro de calcio con respecto a NMP es inferior al 4 % en peso.

El procedimiento según la invención permite obtener con una gran regularidad una PPD-T ó sus copolímeros derivados del ácido adípico de viscosidad inherente (medida como se ha dicho más arriba en H₂SO₄ al 100 %) de al menos 3, generalmente superior a 4 y que alcanzan fácilmente 5 e incluso 6.

Estos resultados excelentes del procedimiento según la invención son tanto más sorprendentes cuanto se obtienen con concentraciones en cloruro de calcio que no sobrepasan su límite de solubilidad en la solución NMP/diamina e incluso a menudo muy inferior al 5 % en peso con respecto a NMP, mientras que la solicitud francesa 2.301.548 muestra y ejemplifica que los valores más elevados de la viscosidad inherente de la PPD-T se obtienen cuando una parte del cloruro de calcio está en fase sólida al comienzo de la reacción y en particular cuando la cantidad en peso de cloruro de calcio es al menos igual a la del polímero, lo que corresponde a una relación molar $C_m = \text{moles CaCl}_2 / \text{motivo}$:



El procedimiento según la invención presenta con respecto a un procedimiento con HMPT un interés industrial muy marcado a la vez bajo los aspectos económico e higiénico y de seguridad puesto que no presenta peligro alguno de toxicidad y, por esta razón, no necesita precauciones particulares susceptibles de entorpecer a la vez la técnica y la economía del procedimiento. Además, al ser NMP más estable que HMPT frente a reacciones de hidrólisis y termólisis, sus pérdidas son muy reducidas durante los procedimientos de recuperación.

Con respecto al procedimiento de la solicitud francesa . . . 2.301.548, el procedimiento según la invención presenta un gran interés tanto desde el punto de vista técnico como desde el punto de vista económico, por los débiles grados de CaCl_2 practicados, lo que facilita enormemente las operaciones de deshidratación, manipulación, recuperación, regeneración y tratamientos de los efluentes.

Las poliamidas obtenidas según la presente invención se utilizan en la fabricación de artículos en forma tales como películas, hilos y fibras de elevados rendimientos por ejemplo por disolución en un disolvente sulfúrico del polímero precipitado e hilado ó filmado por medios conocidos. Los artículos así obtenidos pueden utilizarse por ejemplo como refuerzo en las estructuras compuestas ó los artículos de caucho tales como neumáticos, correas, bandas, etc.

Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo para ilustrar la invención sin limitarla en ningún modo.

En estos ejemplos, la viscosidad inherente se calcula por medio de la expresión siguientes:

$$VI = \frac{\ln \eta \text{ relativa}}{C}$$

en la que C es la concentración en peso por volumen, expresada en gramos para 100 ml, siendo medida la viscosidad relativa en una solución a 25°C en ácido sulfúrico al 100 % y a la concentración de 0,5 gramos de polímero en 100 ml de disolvente.

La proporción en agua de los disolventes y soluciones se mide por el método coulométrico.

Ejemplos 1 a 25

5 En un reactor de 45 litros, se introduce NMP a razón de 200 - ppm de agua y cloruro de calcio secado a 140°C a presión atmosférica y que contiene todavía 0,2 % en peso de agua en diferentes proporciones. Se calienta la mezcla hasta 90°C. Se enfría y se añade para-fenilendiamina hacia 60°C y se continúa la refrigeración hasta temperaturas elegidas. Después se añade con fuerte agitación cloruro de tereftaloilo en polvo en cantidad exactamente estequiométrica con respecto a la cantidad de p-fenilendiamina teniendo en cuenta la pureza de los reactivos y disolventes. La agitación es continuada durante 1 hora. Las cantidades de materias primas corresponden a la obtención de 6 moles de polímero.

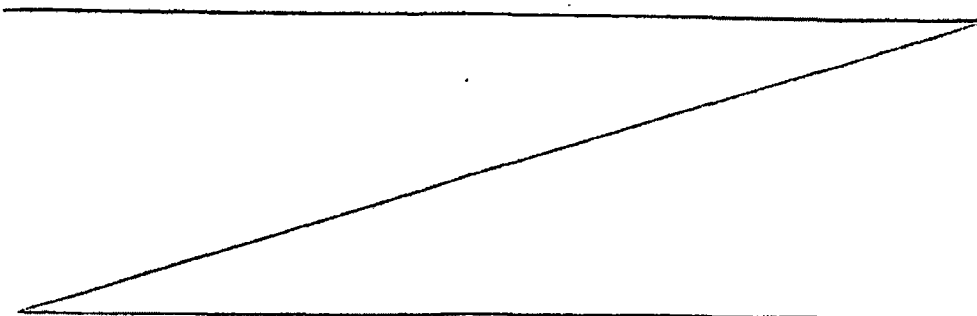
15 Las condiciones operatorias y los resultados obtenidos están consignados en el cuadro siguiente.

En este cuadro, se ha precisado:

- la proporción en polímero expresada en % en peso con respecto a NMP: $\frac{P}{NMP} \%$,
- la temperatura de la solución de diamina en NMP + $CaCl_2$, en el momento de la introducción del cloruro: $T^\circ C$,
- la proporción en $CaCl_2$ expresada en % en peso con respecto a NMP: $\frac{CaCl_2}{NMP} \%$,
- la relación: C_m ,
- la viscosidad inherente: VI.

25

30



Ejemplos	CaCl ₂ % NMP	C _m	PPD-T NMP %	T°C	VI	
5	1	1,52	0,6	5,44	0	1,60
	2	4,91	1,88	5,61	0	3,60
	3	4,28	1,24	7,41	10	5,05
	4	5,20	1,50	7,50	5	4,70
	5	2,76	0,75	7,90	0	4,40
	6	4,28	1,14	8,06	0	5,05
10	7	5,15	1,25	8,75	5	5,10
	8	6,15	1,50	8,85	5	5,20
	9	2,125	0,5	9,12	20	1,04
	10	3,22	0,75	9,22	0	4,45
15	11	7,25	1,63	9,55	0	5,40
	12	5,90	1,25	10,15	5	5,30
	13	2,43	0,50	10,43	0	1,40
	14	3,82	0,75	10,60	0	3,50
	15	6,30	1,25	10,85	5	5,30
	16	7,25	1,423	10,94	0	4,90
	17	6,75	1,25	11,60	5	4,80
	18	4,99	0,89	12,04	0	4,70
20	19	7,15	1,25	12,35	5	4,50
	20	7,25	1,18	13,19	0	4,90
	21	4,70	0,75	13,45	-10	3,00
	22	7,25	1,02	15,26	0	3,20
25	23	7,25	0,95	16,38	6	1,40
	24	6,41	2,4	5,7	20	6,14
	25	2,59	1,0	5,5	20	4,14

Ejemplo 26

30 En el mismo reactor que en los ejemplos anteriores, se introduce 4,8 moles de cloruro de tereftalóilo en polvo en una solución de 3,6

moles de parafenilendiamina y 1,2 moles de diamino-4,4'-adipánilida en una mezcla NMP + CaCl₂ a 5°C tal que la proporción en CaCl₂ sea de 6,76 % en peso con respecto a NMP y que la relación molar CaCl₂/motivo medio de copolímero sea de 1,50.

5 Se obtiene una composición que contiene 9,49 % de un copolímero de viscosidad inherente 3,94.

Ejemplos 27 y 28

10 En el mismo reactor que los ejemplos anteriores, se introduce 1.052,85 g de cloruro de tereftalóilo en polvo en una solución de 467,2 g de para-fenilendiamina y de 274,2 g de diamino-4,4'-adipánilida en una mezcla NMP + CaCl₂ a 30°C que contiene 235 ppm de agua.

Las condiciones operatorias y los resultados obtenidos son los siguientes:

Ejemplo	27	28
15 copolímero/NMP %	5,7	5,5
CaCl ₂ /NMP %	6,42	2,59
$C_m = \frac{CaCl_2}{\text{motivo medio copolímero}}$	2,39	1,0
viscosidad inherente	6,10	5,37

Ejemplo 29

20 En un reactor de 2 litros, se introducen 93,25 g de cloruro de tereftalóilo en polvo en una solución de 41,34 g de parafenilendiamina y 24,23 g de diamino-4,4'-adipánilida en una mezcla NMP + CaCl₂ a 0°C que contiene 235 ppm de agua.

25 Las condiciones operatorias y el resultado obtenido son los siguientes:

Copolímero/NMP %	15,7
CaCl ₂ /NMP %	5,54
C_m	0,75
viscosidad inherente	4,11

30

Ejemplo 30

En un reactor de 45 litros, se prepara una solución que contiene 648,25 g de parafenilendiamina en una mezcla NMP + CaCl₂ a 150 ppm de agua que se refrigera a 0°C. En primer lugar se añaden 526,42 g de cloruro de tereftaloilo y después de 3 minutos, 154,5 g de cloruro de adipilo y finalmente después de 3 minutos todavía 526,42 g de cloruro de tereftaloilo

Las condiciones operatorias y el resultado obtenido son los siguientes:

	Copolímero/NMP %	9,65
10	CaCl ₂ /NMP %	7,50
	C _m	1,7
	viscosidad inherente	5,42

Ejemplos 31 a 37

Se opera como en el ejemplo 30 pero añadiendo en primer lugar cloruro de adipilo y después, en una sola vez, la totalidad del cloruro de tereftaloilo después de 3 minutos en los ejemplos 31- 32 - 33 - 35 - 36 y 37 y después de 12 minutos en el ejemplo 34.

Las demás condiciones operatorias y los resultados obtenidos son los siguientes:

20	Ejemplos	CaCl ₂ NMP ² %	C _m	copolímero NMP %	T°C	agua ppm	VI
	31	2,59	1,0	5,5	20	235	4,81
	32	6,14	2,90	4,5	30	"	4,44
	33	2,80	0,75	7,9	0	"	5,62
25	34	4,25	0,75	12	0	"	4,12
	35	6,75	1,5	9,6	0	320	5,05
	36	5,6	1,25	9,45	0	"	4,25
	37	6,41	0,90	15,20	"	235	4,03

Ejemplo 38

En un reactor de 2 litros, se prepara una solución que contiene 57,41g de p-fenilendiamina en una mezcla NMP+CaCl₂ a 235 ppm de agua que se

refrigera a 0°C. Se añade en primer lugar 13,69g de cloruro de adipilo y después, tras una hora, 93,25g de cloruro de tereftaloilo.

Las condiciones operatorias y resultado obtenido son los siguientes:

5	Copolímero/NMP %	15,8
	CaCl ₂ /NMP %	5,57
	C _m	0,75
	viscosidad inherente	3,64

Ejemplos 39 y 40

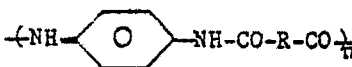
10 Se opera como en el ejemplo 30 pero con cantidades y formas de introducción diferentes de los dos cloruros:

	Ejemplos	39	40
	temperatura de la solución de diamina °C	10	30
	introducción del cloruro de adipilo	263,58	549,12
15	cantidad en g.		
	tiempo de refrigeración a 20°C en minutos	3	9
	Introducción del cloruro de tereftaloilo	925,80	609,06
	cantidad en g		
	copolímero/NMP %	8,10	9,50
20	CaCl ₂ /NMP %	6,15	6,14
	C _m	1,58	1,33
	viscosidad inherente	4,65	3,8

25 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.

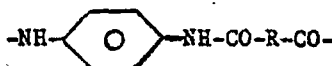
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención en discontinuo de una poliamida de fórmula genérica:



5 en la que 50 a 100 % de los radicales R son radicales p-fenileno y 0 a 50 % son radicales n-butileno, de viscosidad inherente de al menos 3 -medida a 25°C en una solución en ácido sulfúrico al 100 % y a la concentración de 0,5 g de polímero en 100 ml de disolvente-, caracterizado por-
 10 que se hace reaccionar cloruro de tereftaloilo y eventualmente cloruro de adipoilo, en una solución de parafenilendiamina y/o de diamino-4,4'-adipánilida, en una mezcla de N-metilpirrolidona-2 y de cloruro de calcio en condiciones tales que:

- el ó los cloruros de ácido y la ó las diaminas estén en proporciones -
- 15 sensiblemente estequiométricas,
- la solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl₂ sea homogénea y sustancialmente anhidra,
- la proporción en cloruro de calcio sea tal que la relación $\frac{C}{m}$ entre el número de moles de cloruro de calcio y el número de motivos:



20 sea de al menos 0,70,
 - las cantidades relativas de reactivos y de disolventes se eligen de tal forma que al final de la reacción, la proporción en polímero de la composición obtenida esté comprendida entre 5 y 16 % en peso expresada con respecto a la N-metilpirrolidona-2.

25 *WJ*
 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado - porque la proporción en cloruro de calcio está comprendida entre 2 y 8 % en peso con respecto a la N-metilpirrolidona-2.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -

porque la proporción en agua de la solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl_2 es a lo sumo de 1.500 ppm y preferentemente a lo sumo 500 ppm.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -
porque la temperatura de la solución de diamina en la mezcla NMP + CaCl_2
es inferior ó igual a 50°C .

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado -
porque la temperatura de la solución de diamina está preferentemente com-
prendida entre 0 y 30°C .

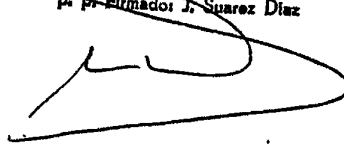
6.- Procedimiento de obtención en discontinuo de una poliamida
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilus-
trado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una so-
la cara.

Madrid, 27 ABR. 1978

RHONE-POULENC-TEXTILE.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONDOS
P. p. Elmadou J. Suarez Diaz



15



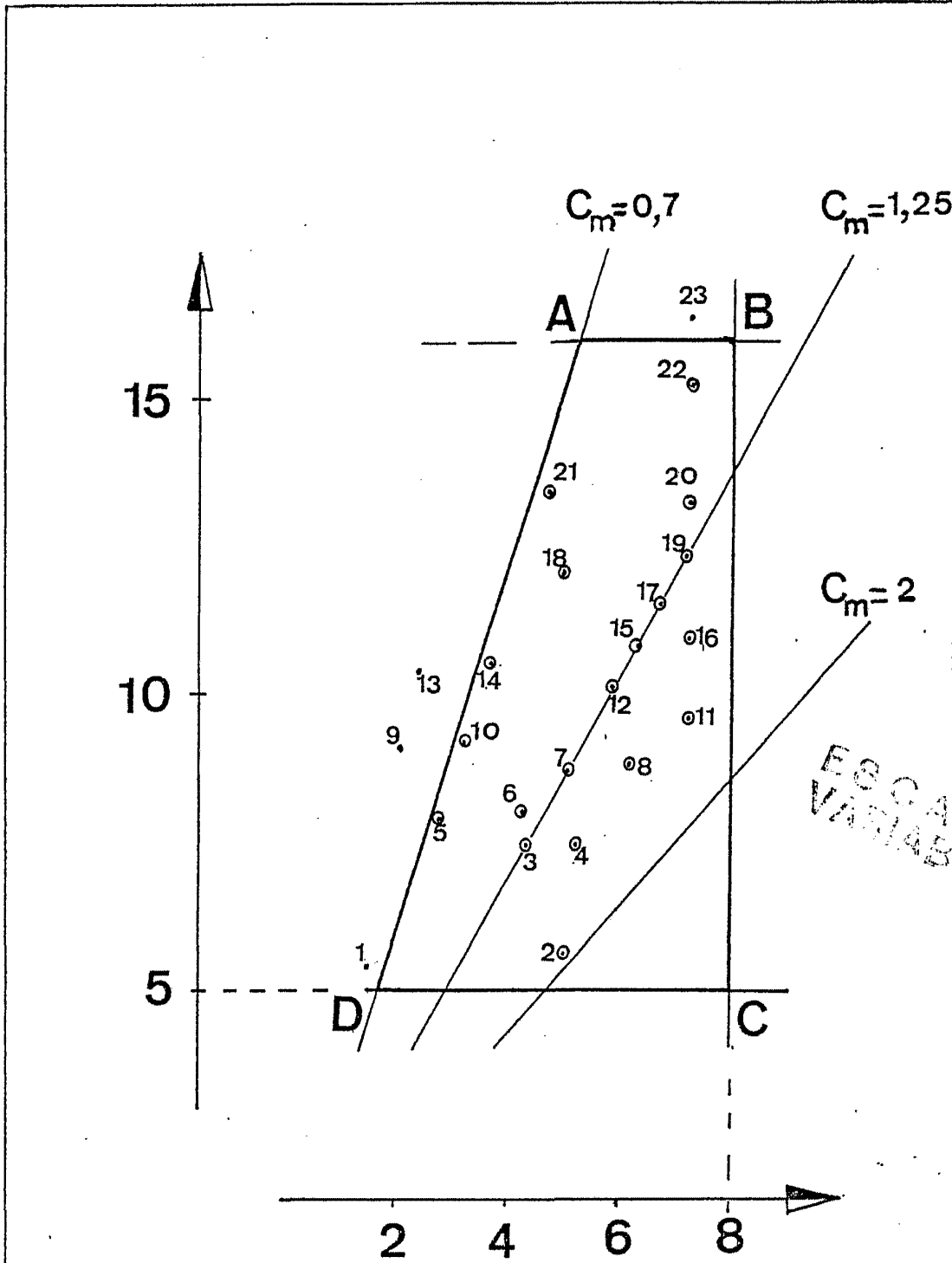


Fig. 1

Madrid 27 ABR 1978

J. M. GONZALEZ AGUDO Y POMBAL
p. p. Firmador: J. Suarez Diaz