

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.

18	ES	11	NUMERO	470170	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	24 MAYO 1978		

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
21806/77	24 de mayo de 1.977	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 19/08	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar tetrafluoretano.		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)		
JOHN IRVINE DARRAGH.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tetrafluoroetano.

De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la preparación de tetrafluoroetano que tiene la fórmula CHF_2CHF_2 ó $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ caracterizado porque un haloetano que tiene cuatro o cinco átomos de fluor de fórmula $\text{CF}_2 \text{ X CFYZ}$ donde X es fluor o cloro y cuando X es fluor, Y es cloro o fluor y cuando Y es cloro Z es cloro, fluor o hidrógeno y cuando Y es fluor Z es hidrógeno y cuando X es cloro Y es fluor y Z es ya sea cloro o hidrógeno, se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura elevada en presencia de un catalizador de hidrogenación.

Los materiales de partida orgánicos de la presente invención consisten en: 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano ($\text{CClF}_2 \text{ CClF}_2$), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano ($\text{CCl}_2\text{F CF}_3$), 1-cloro-1,1,2,2,2-pentafluoroetano ($\text{CClF}_2 \text{ CF}_3$), 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CHClFCF_3), 2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano ($\text{CHF}_2 \text{ CClF}_2$), 1,1,2,2,2-pentafluoroetano ($\text{CHF}_2 \text{ CF}_3$).

Pueden emplearse mezclas de dichos materiales de partida orgánicos. Dos materiales de partida muy adecuados son 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (el isómero sim de diclorotetrafluoroetano, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$) y 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (el isómero asim de dicloro-tetrafluoroetano, CCl_2FCF_3). Puede usarse como material de partida 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano que contiene una pequeña proporción (por ejemplo hasta un 10% en peso) de 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano) comercialmente producido. Alternativamente pueden emplearse mezclas de dichos diclorotetrafluoroetanos en cualquier proporción.

Los catalizadores de hidrogenación son de por sí

conocidos. En el presente procedimiento se eliminan dos átomos de cloro o un átomo de cloro y/o fluor de material de partida de haloetano y se substituyen los mismos con hidrógeno. Entre los ejemplos de los catalizadores de hidrogenación se incluyen níquel o metales del Grupo VIIIa de la Tabla Periódica u óxidos o sales de los mismos.

En la práctica, un compuesto de tal metal se reduce por lo menos en parte al metal. Un metal muy útil que puede emplearse en el procedimiento de la presente invención es paladio. El metal puede llevarse a cabo sobre un soporte adecuado, por ejemplo, alúmina o carbón activado.

La proporción de hidrógeno a alimentación orgánica es capaz de variación considerable. Usualmente se emplea por lo menos la cantidad estequiométrica de hidrógeno para eliminar el átomo u átomos de halógeno. Pueden usarse cantidades considerablemente superiores a dichas cantidades estequiométricas, por ejemplo 4 ó más moles de hidrógeno por moles totales de material de partida. Cuando los materiales orgánicos de partida consisten en 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano ($\text{CClF}_2\text{CClF}_2$) ó 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CCl_2FCF_3) esencialmente puro se prefiere emplear por lo menos dos moles de hidrógeno (la cantidad estequiométrica) por mol de material de partida orgánico. Cuando se emplea una mezcla de $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ y CCl_2FCF_3 como alimentación orgánica puede emplearse por lo menos la cantidad estequiométrica de hidrógeno por mol de CCl_2FCF_3 . Esto significa que algunas veces hay menos de la cantidad estequiométrica de hidrógeno con respecto a la alimentación molar total de fluorocloroetano. Por lo tanto, con una mezcla conteniendo 3 moles de $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ y 1 mol de CCl_2FCF_3 pueden emplearse 2 a 3 moles de hidrógeno por mol de CClF_2CF_3 y esto

corresponde a una relación molar de hidrógeno a alimentación molar total de fluorocloroetano de 0,5:1 a 0,75:1 respectivamente. De manera similar cuando se emplea una mezcla equimolar de $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ y CCl_2FCF_3 pueden emplearse 2 a 3 moles de hidrógeno por mol de CCl_2FCF_3 y por lo tanto corresponde a una relación molar de hidrógeno a alimentación molar total de fluorocloroetano de 1:1 a 1,5:1. Por otra parte con una mezcla de 3 moles de $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ y 1 mol de CCl_2FCF_3 pueden emplearse 3 moles de H_2 por moles totales de fluorocloroetano total y esto corresponde a 12 moles de H_2 por mol de CCl_2FCF_3 .

Pueden emplearse presiones atmosféricas o superatmosféricas.

La temperatura de reacción se lleva a cabo en la fase de vapor a una temperatura que es de por lo menos 200°C y no es superior a 450°C .

De preferencia la temperatura de reacción está en la gama de 225°C a 400°C .

Los tiempos de contacto están usualmente dentro de la gama de 5 a 60 segundos cuando la reacción se lleva a cabo la fase de vapor.

El producto de tetrafluoroetano obtenido depende hasta un grado considerable de la elección del material de partida. Cuando el material de partida orgánico es 2,2-dicloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano, se obtiene 1,1,1,2-tetrafluoroetano (tetrafluoroetano asim; $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) casi hasta exclusión de 1,1,2,2-tetrafluoroetano (tetrafluoro asim, CHF_2CHF_2). Cuando el material de partida orgánico es 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano el producto de reacción comprende usualmente una mezcla de los dos isómeros de tetrafluoroetano. Como la proporción de 2,2-dicloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano con respecto a 1,2-di-

cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano aumenta en una mezcla de los mismos, se forman cantidades aumentadas del isómero asimétrico $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$. Asimismo, un soporte de alúmina es especialmente útil para la preparación de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ mientras que un soporte de carbón activado es especialmente útil en la preparación de una mezcla de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ y CHF_2CHF_2 .

En el presente procedimiento, hidrógeno y subproductos orgánicos, por ejemplo, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano pueden recircularse al procedimiento. Los productos deseados de la presente invención pueden separarse mediante medios convencionales, por ejemplo por destilación fraccionada. El 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano no reaccionado puede, si se desea, ser extraído y usado como refrigerante.

El presente procedimiento tiene las ventajas de que pueden obtenerse 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano o sus mezclas en varias proporciones mediante un método simple y conveniente. Pueden obtenerse productos deseados con un elevado grado de pureza con buenas conversiones el material de partida de fluorocloroetano.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

EJEMPLO 1

En un tubo de vidrio resistente al calor de 30 cm de largo y 2,5 cm de diámetro interno, rodeado por un horno eléctrico, se colocaron centralmente 40 ml de un catalizador en partículas que consistía en paladio soportado sobre carbón. Este catalizador se mezcló íntimamente con 40 ml de trozos de vidrio para evitar la obstrucción del catalizador. El paladio estaba presente en proporciones de 5% en peso con referencia al carbón.

Se hicieron pasar a través del tubo calentado, hidró-

geno y diclorotetrafluoroetano (96,5% en peso, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano; 3,5% en peso, 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano) en una relación molar de 2:1, manteniéndose el lecho de catalizador a varias temperaturas de reacción. Los regímenes de flujo del material orgánico e hidrógeno fueron 50 cc/min y 100 cc/min., respectivamente. El % v/v de materiales orgánicos en el gas de salida se determinó mediante cromatografía líquida gaseosa.

Las otras condiciones de reacción y composición de los productos orgánicos se muestran en la Tabla I.

TABLA I

Producto % v/v	Temperatura °C			
	240	300	330	370
	Tiempo de Contacto (segundos)			
	17.9	16.3	15.6	14.6
CF ₃ CH ₂ F	6.1	9.2	9.8	11.4
CHF ₂ CHF ₂		4.4	8.9	11.7
CHF ₂ CClF ₂ / CHClF ₂ CF ₃	3.6	20.1	21.3	21.4
CClF ₂ CClF ₂ / CCl ₂ FCF ₃	89.2	64.8	57.3	46.2
CF ₃ CH ₃	0.6	1.5	2.2	3.3
Otros			0.5	5.9

EJEMPLO 2

Se repitió esencialmente el procedimiento del ejemplo 1 pero con una relación molar de H₂:material orgánico de partida de 3:1. Los regímenes de flujo de material orgánico e hidrógeno fueron 50 cc/min y 150 cc/min, respectivamente. Las otras condiciones de reacción y composición de los productos orgánicos fueron tal como se muestra en la Tabla II.

TABLA II

Producto % v/v	Temperatura °C			
	240	255	300	325
	Tiempo de Contacto (segundos)			
	12.8	12.4	11.4	11.0
CF ₃ .CH ₂ F	11.3	9.9	9.7	8.1
CHF ₂ CHF ₂	7.4	17.6	29.6	35.9
CHF ₂ CClF ₂ / CHClFCF ₃	40.5	48.9	40.1	39.5
CClF ₂ .CClF ₂ / CCl ₂ FCF ₃	39.4	21.4	17.3	10.8
CF ₃ .CH ₃ .	1.4	1.8	2.1	3.1
Otros		0.3	1.2	2.6

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 2 pero con 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano como material orgánico de partida. Las otras condiciones de reacción y composición de

los productos orgánicos fueron tal como se indicaron en la Tabla III.

TABLA III

Producto. % v/v	Temperatura °C	
	285	310
	Tiempo de Contacto (segundos)	
	12.5	12.0
CF ₃ .CH ₂ F	71.7	72.0
CHF ₂ .CHF ₂	0.9	0.3
CHClFCF ₃ / CF ₂ ClCF ₂ H	8.1	6.1
CCl ₂ FCF ₃ / CClF ₂ .CClF ₂	11.0	5.7
CF ₃ .CH ₃	8.3	15.9

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 2 pero con una mezcla de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, (72% en peso) y 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetracloroetano (28% en peso) como material de partida orgánico. La relación molar de H₂:material de partida orgánico mixto fue 3:1. Los regímenes de flujo de hidrógeno y material de partida orgánico fueron 150 cc/min y 50 cc/min, respectivamente. La temperatura de reacción fue 300°C. El tiempo de contacto fue de 12 segundos.

La composición del producto orgánico se da en la Tabla IV.

TABLA IV

Producto % v/v	
CF ₃ .CH ₂ F	37.6
CHF ₂ CHF ₂	14.9
CHF ₂ CClF ₂ /CHClFCF ₃	26.8
CF ₃ .CH ₃	13.0
CClF ₂ CClF ₂ /CFC1 ₂ CF ₃	7.7

EJEMPLO 5

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 4 excepto que el régimen de flujo de hidrógeno y el material de partida orgánico mixto e hidrógeno fue de 100 cc/min y 33 cc/min, respectivamente, y el tiempo de contacto fue de 18 segundos.

La composición del producto orgánico fue tal como se indica en la Tabla V.

TABLA V

Producto % v/v	
CF ₃ CH ₂ F	46.2
CHF ₂ CHF ₂	8.0
CHF ₂ CClF ₂ / CHClFCF ₃	26
CF ₃ CH ₃	8.2
CClF ₂ CClF ₂ / CFC1 ₂ CF ₃	11.3

EJEMPLO 6

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 5 excepto que los regímenes de flujo de hidrógeno y material de partida orgánico fueron 90 cc/min y 30 cc/min, respectivamente, el tiempo de contacto fue de 19 segundos y la temperatura de reacción fue de 350°C.

La composición del producto orgánico fue tal como se indica en la Tabla VI.

TABLA VI

Producto % v/v	
CF ₃ CH ₂ F	41.8
CHF ₂ CHF ₂	16.3
CHF ₂ CClF ₂ / CHClFCF ₃	24.8
CF ₃ CH ₃	11.8
CClF ₂ CClF ₂ / CFCl ₂ CF ₃	5.3

EJEMPLO 7

Se repitió el procedimiento general del ejemplo 2, pero con 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano como material de partida. Las otras condiciones de reacción y la composición del producto orgánico fueron tal como se indica en la Tabla VII.

TABLA VII

5

10

15

20

Producto % v/v	Temperatura °C		
	280	350	420
	Tiempo de Contacto (segundos)		
	13	11	10
CF ₃ CH ₂ F	82.0	94.1	95.8
CHF ₂ CHF ₂	0.8	0.8	0
CF ₃ CH ₃	1.4	2.9	3.3
CHClFCF ₃	15.7	2.3	0
C ₂ F ₄	0	9	0.9

EJEMPLO 8

25

El aparato comprendía un tubo de vidrio resistente al calor de 30 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro interno rodeado por un horno eléctrico. Se emplearon dos catalizadores en partículas que consistían en paladio (2% p/p y 5% p/p) soportados sobre alúmina.

30

Se hicieron pasar sobre el catalizador bajo varias con-

5 condiciones de reacción, tal como se indica en la Tabla VIII, hidrógeno y una mezcla de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (72% en peso) y 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (28% en peso). Las relaciones molares de hidrógeno con respecto al material de partida de diclorotetrafluoroetano total para los ensayos 1, 2 y 3 fueron 0,5:1, 0,5:1 y 0,75:1, respectivamente. Los regímenes de flujo de H₂ y CCl₂FCF₃ para estos ensayos fueron 50 y 25 cc/min, 50 y 25 cc/min y 63 cc/min y 21 cc/min, respectivamente. El % v/v de materiales orgánicos en el gas de salida se determinó por 10 cromatografía líquida gaseosa.

TABLA VIII

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
	Temperatura °C		
	300	295	300
	Tiempo de Contacto (segundos)		
	10.6	10.3	16.3
	% Pd en catalizador (p/p)		
	2	5	2
	Relación molar H ₂ : CCl ₂ CF ₃		
	2:1	2:1	3:1
CF ₃ CH ₂ F	20	18.8	24.9
CHF ₂ CHF ₂	-	-	-
CHClFCF ₃ / CHF ₂ CClF ₂	2.6	0.4	0.3
CF ₃ CH ₃	0.4	0.5	0.3
CClF ₂ CClF ₂ / CFCl ₂ CF ₃	62.5	71.9	64.4
Otros compuestos fluoro- clor agua C ₂	10.9	5.7	8.0

EJEMPLO 9

El aparato comprendía un tubo "Inconel" vertical (Inconel es una marca registrada) de 7,5 cm de diámetro interno. El tubo fue empaquetado hasta una altura de 90 cm con un catalizador en forma de esferas (3 mm de diámetro) consistente en 2% p/p de Pd soportado sobre alúmina.

Se hicieron pasar hacia arriba a través de un catalizador estático bajo distintas condiciones de procedimiento tal como se revela en la Tabla IX, hidrógeno y una mezcla de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (50% en peso) y 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (50% en peso). Las relaciones molares de hidrógeno con respecto al material de partida de diclorotetrafluoroetano total para los ensayos 1, 2 y 3 fueron 1,45:1, 1,5:1 y 1,6:1, respectivamente. Los regímenes de flujo de H_2 : $CFCl_2CF_3$ para estos ensayos fueron 3,14 l y 0,98 l/min, 3,81 y 1,15 l/min y 3,8 l y 1,15 l/min, respectivamente.

TABLA IX

Producto v/v	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 2
	Temperatura °C		
	250	275	330
	Tiempo de contacto (segundos)		
	30	20	20
	Relación molar $H_2:CFCl_2CF_3$		
3.2:1	3.2:1	3.3:1	
CF_3CH_2F	46.1	35.5	26.8
CHF_2CHF_2	-	-	-
$CHClFCF_3$ / CHF_2CClF_2	3.4	5.4	2.0
CF_3CH_3	1.6	1.9	1.2
$CClF_2CClF_2$ / $CFCl_2CF_3$	45.8	54.6	69
Otros compuestos fluorocloro C_2	0.5	0.5	0.4

Se recuperó 1,1,1,2-tetrafluoroetano a partir del producto de reacción crudo por destilación en un aparato de vidrio que consiste en un aparato de ebullición, coronado por una columna fraccionadora que tiene 40 placas teóricas, un divisor de reflujo y un condensador. El aparato se operó a presión atmosférica y después de eliminar los materiales livianos que hierven a -50°C a -27°C se recuperó dicho 1,1,1,2-tetrafluoroetano como producto superior a -26°C .

EJEMPLO 10

El aparato comprendía un tubo de acero liviano (5 cm de diámetro) empacado a través de 300 cm de su longitud con un catalizador en forma de esferas (3 mm de diámetro) consistentes en 2% p/p de Pd soportado sobre alúmina.

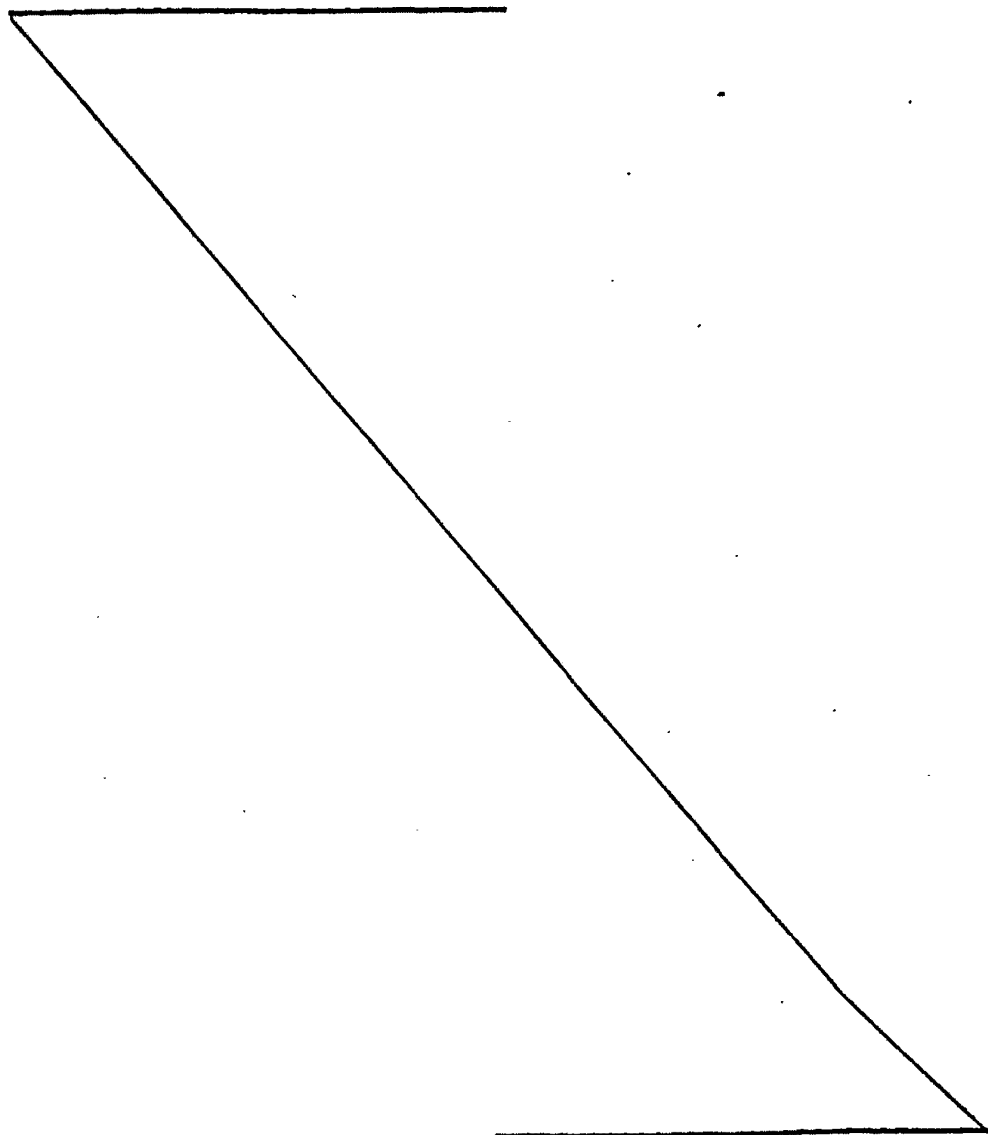
Se hicieron pasar hacia arriba a través de un catalizador estático 5 kg por hora de una mezcla de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (50% en peso) y 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (50% en peso) y 770 l/hora de hidrógeno. La presión fue de 5 Baras manométricas. La temperatura del lecho catalizador se mantuvo mediante un baño de sal fundido a 340°C . El tiempo de contacto fue de 51 segundos. La relación molar de hidrógeno con respecto al material de partida diclorotetrafluoroetano total fue de 1,1:1, la relación molar de hidrógeno con respecto a 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano fue 2,2:1.

El producto de reacción orgánico después de lavado con solución de soda cáustica diluida y secado sobre cloruro de calcio se condensó a -70°C y comprendió (v/v):

25%	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
5%	CF_3CH_3

5 %	CHClFCF_3
65 %	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}/\text{CF}_3\text{CFC1}_2$

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar tetrafluoretano que tiene la fórmula CF_3CH_2F ó CHF_2CHF_2 , caracterizado porque se hace reaccionar un haloetano que tiene cuatro o cinco átomos de flúor, de fórmula CF_2XCFYZ donde X es flúor o cloro y cuando X es flúor, Y es cloro o flúor y cuando Y es cloro Z es cloro, flúor o hidrógeno y cuando Y es flúor Z es hidrógeno y cuando X es cloro Y es flúor y Z es cloro o hidrógeno, con hidrógeno a temperatura elevada, en presencia de un catalizador de hidrogenación.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de partida de haloetano es 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de partida de haloetano es 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de partida de haloetano es una mezcla de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano y 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación molar de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano a 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano es de 3:1 a 1:1.

25 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea por lo menos la cantidad estequiométrica de hidrógeno para eliminar el átomo o átomos de halógeno.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-

ciones 1 a 6, caracterizado porque se emplea hasta 4 moles de hidrógeno por mol total de haloetano.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la relación molar de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluor-etano a 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano es 3:1 y se emplean de 2 a 3 moles de hidrógeno por mol de 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano correspondiente a 0,5-0,75 moles de hidrógeno por mol total de fluorcloroetano, respectivamente.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la relación molar de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluor-etano a 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano es esencialmente 1:1 y se emplean 2 a 3 moles de hidrógeno por mol de 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoretano correspondiente a 1-1,5 moles de hidrógeno por mol total de fluorcloroetano respectivamente.

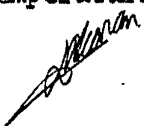
15 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación es paladio.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el paladio se soporta sobre un soporte de carbón activado.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el paladio se soporta sobre un soporte de alúmina.

25 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en fase vapor a una temperatura de por lo menos 200°C y no superior a 450°C.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 225°C a 400°C.



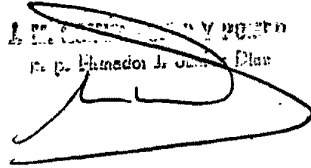
15.- Procedimiento para preparar tetrafluoretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5

Madrid, 24 MAYO 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

El Sr. Director General de Investigación y Desarrollo
Sr. P. Elnedon de Ojeda y Blaz


Blaz