

La presente invención se relaciona con la producción de poliésteres aromáticos y, en particular, con la producción de poliésteres aromáticos que contienen enlaces sulfona y/o cetona (denominados a continuación poliétersulfonas y poliéstercetonas según predominan los enlaces sulfona o cetona respectivamente).

En la patente canadiense 847.963 se ha propuesto la producción de tales polímeros por reacción de un bisfenol y un compuesto dihalobencenoide o un halofenol, en donde el compuesto dihalobencenoide o el halofenol tienen átomos de halógeno que están activados por grupos $-SO_2-$ ó $-CO-$ en posición orto o para con respecto a los mismos, con un carbonato o bicarbonato de metal alcalino, en presencia de la fase líquida de un disolvente de reacción de sulfóxido o sulfona. En la patente británica 1.264.900 se describe un proceso similar que emplea un disolvente polar de reacción y carbonato potásico como carbonato de metal alcalino. También en la publicación de patente japonesa, 53-12991, se describe un proceso para preparar dichos polímeros por reacción del bisfenol, compuesto dihalobencenoide y carbonato o bicarbonato de metal alcalino, en ausencia de disolvente.

Aunque tales procesos son muy eficaces para la producción de poliésteres aromáticos, el producto de reacción al final de la reacción de policondensación es muy pegajoso y viscoso y, tras su extracción del recipiente de reacción, deja un residuo adherente que debe ser eliminado antes de volver a usar el recipiente. Asimismo, dicho producto de reacción requiere normalmente un proceso de elaboración extenso y costoso para aislar el poliéster aromático en un estado aceptable, por ejemplo, la molturación del producto y varios lavados con agua y/o el uso de disolventes caros.

Se ha descubierto ahora un proceso que puede rendir

un producto de reacción que puede descargarse de forma limpia del recipiente de reacción y del cual puede aislarse el poli-arilénéster de un modo excepcionalmente fácil en comparación con los procesos anteriormente descritos.

5 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un poliéster aromático conteniendo enlaces $-SO_2-$ y/o $-CO-$, que comprende calentar (i) una mezcla sustancialmente equimolar de (a) al menos un bisfenol y (b) al menos un compuesto dihalobencenoide, o (ii) al menos un halo-
10 fenol, en donde los átomos de halógeno del compuesto dihalobencenoide o del halofenol están activados por grupos $-SO_2-$ o $-CO-$ en posición orto o para con respecto a los mismos, con al menos un carbonato o bicarbonato de metal alcalino, para efectuar una reacción de policondensación y formar el poliéster aromático,
15 siendo tal la cantidad de carbonato o bicarbonato que exista al menos un átomo de metal alcalino por cada grupo fenol presente, efectuándose la reacción de policondensación en ausencia de un disolvente y en presencia de una cantidad suficiente de una sustancia soporte particulada infusible (bajo las condiciones de
20 reacción) para el poliéster, al objeto de rendir un medio de reacción en forma de un polvo de libre fluencia al final de la reacción de policondensación.

 Una característica ventajosa del proceso de la invención es que el recipiente de reacción queda normalmente limpio
25 después de su descarga (ésto se aplica incluso a los matraces de reacción de vidrio) y puede usarse frecuentemente de forma repetida sin tener que interrumpir el proceso para efectuar una limpieza. El proceso no implica el uso de un disolvente y el aislamiento del éster poliaromático puede realizarse de un modo
30 excepcionalmente rápido y fácil (y por tanto con pocos gastos),

por ejemplo, mediante una secuencia corta y simple de lavados con agua en donde el polímero aislado se obtiene en forma de un polvo fácilmente filtrable y no requiere ninguna molturación o clasificación. Dicho polvo de polímero, después del lavado, podría ser adecuado en esta forma para ulteriores procesos de combinación o fabricación.

La sustancia soporte infusible para el éter poliaromático es normalmente inorgánica y, para una fácil elaboración, es convenientemente soluble en agua, aunque en ciertos casos puede ser útil retener el soporte con el polímero elaborado con el fin de producir un éter poliaromático altamente cargado; en tales casos, el soporte podría ser, por ejemplo, un polímero inorgánico u orgánico. En muchos casos, la sustancia soporte puede consistir simplemente en un gran exceso (con respecto al estequiométrico) del carbonato o bicarbonato de metal alcalino. Si ésto fuera indeseable, la sustancia soporte puede ser un material inerte tal como una sal inorgánica inerte, por ejemplo, un haluro de metal alcalino, tal como cloruro sódico.

El proceso de la invención puede realizarse continua o discontinuamente.

El halofenol o bisfenol/compuesto dihalobencenoide añadido inicialmente a la mezcla de reacción está o están preferiblemente en forma de polvo. En el caso de usar bisfenol/compuesto dihalobencenoide como reactantes, puede ser ventajoso bajo ciertas circunstancias, premezclar estos compuestos antes de la adición, por ejemplo, mezclándose en forma de polvo o fundiéndose entre sí, seguido por trituration a un polvo.

Cuando se practica el proceso de la invención, es usual no incluir un diluyente líquido con los materiales inicialmente cargados. Bajo tales condiciones, el reactante o reac-

tantes de halofenol o bisfenol/compuesto dihalobencenoide deben estar en forma de polvo y el medio de reacción es inicialmente un polvo de libre fluencia y, durante la policondensación, se presenta poco o ningún cambio en la apariencia o comportamiento.

5 En dicho sistema, la viscosidad del medio de reacción es inicialmente baja y no se altera significativamente durante la policondensación; en consecuencia, no es esencial un tipo convencional de recipiente de reacción y podría emplearse varios mezcladores como recipiente de reacción a condición de que sean
10 capaces de funcionar con una atmosfera inerte a una temperatura suficientemente alta para la reacción de policondensación. Así, bajo tales circunstancias, una planta de polimerización podría consistir simplemente en un mezclador calentado, un recipiente de lavado y un secador.

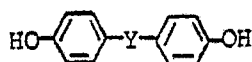
15 Podría emplearse cualquier tipo de recipiente mezclador adecuado; por ejemplo, podría ser un recipiente dotado de un agitador o un recipiente en el cual el medio se agita por el paso, a través del mismo, de un gas (por ejemplo, un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono, helio o argon o posiblemente aire) como en un reactor de lecho fluido (el gas, por
20 ejemplo, podría calentarse para proporcionar al menos parte del calor requerido para la polimerización y/o recircularse para tener en cuenta cualquier pérdida de reactante o reactantes por volatilización; la velocidad del gas podría, por ejemplo, mantenerse baja, de nuevo para reducir al mínimo la pérdida de
25 reactante o reactantes por volatilización). Dicho reactor agitado con gas podría proporcionarse con un buen control de temperatura en combinación con un mezclado eficaz. También podría usarse un recipiente mezclador que utilice tanto el agitador como
30 la agitación con gas.

Opcionalmente, sin embargo, los materiales inicialmente cargados pueden incluir un diluyente líquido inerte tal como un hidrocarburo, por ejemplo, clorobenceno. Bajo tales condiciones, el medio de reacción durante la policondensación es una suspensión o pasta. Sin embargo, el diluyente debe ser destilado del medio de reacción al final de la reacción de policondensación, para dejar un polvo de libre fluencia similar al polvo logrado cuando no se emplea diluyente.

Otra variante del proceso es incluir uno o mas materiales insolubles con la carga inicial, los cuales pueden permanecer, como una carga, con el éter poliaromático aislado.

Durante la policondensación, el poliéster aromático se forma como un revestimiento sobre el material soporte y, por tanto, el diametro de las partículas poliméricas resultantes está relacionado con el tamaño de partícula del soporte. Las partículas al final de la polimerización filtran de un modo excepcionalmente fácil y, tras el lavado con un líquido adecuado (por ejemplo, agua cuando el soporte es soluble en agua), se asemeja a envolturas que tienen secciones de pared extremadamente finas; esto se traduce en una lixiviación muy rápida (para separar el soporte, si se desea, y otros subproductos). La experiencia ha demostrado en la actualidad que tan solo dos lavados con agua (cuando se emplea un soporte soluble en agua) puede proporcionar un polímero esencialmente libre de residuos.

Los bisfenoles preferidos incluyen hidroquinona y los de fórmula:



en donde Y es un enlace directo, oxígeno, azufre, $-SO_2-$, $-CO-$

o un radical hidrocarburo divalente.

Bisfenoles particularmente preferidos incluyen:

hidroquinona,

4,4'-dihidroxibenzofenona,

5 4,4'-dihidroxidifenilsulfona,

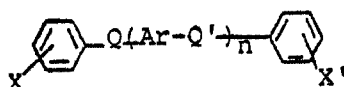
2,2'-bis-(4-hidroxifenil)propano,

4,4'-dihidroxibifenilo,

4,4'-dihidroxidifenilsulfuro.

10

Los compuestos dihalobencenoides tiene con preferen-
cia la fórmula:



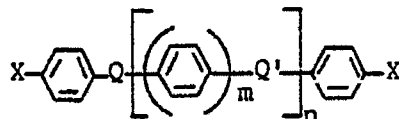
15

en donde X y X', que pueden ser iguales o diferentes, son áto-
mos de halógeno y están en posición orto o para con respecto a
los grupos Q y Q'; Q y Q', que pueden ser iguales o diferentes,
son -CO- o -SO₂-; Ar es un radical aromático divalente; y n es
0, 1, 2 ó 3.

El radical aromático Ar es preferiblemente un radical
aromático divalente elegido entre fenileno, bifenilileno o ter-
fenilileno.

20

Los dihaluros particularmente preferidos tienen la
fórmula:



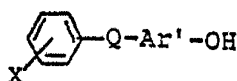
en la que m es 1, 2 ó 3.

Ejemplos de dihaluros adecuados incluyen:

4,4'-diclorodifenilsulfona,
 4,4'-difluordifenilsulfona,
 4,4'-difluorbenzofenona,
 4,4'-diclorobenzofenona,
 4-cloro-4'-fluordifenilsulfona,
 4-cloro-4'-fluorbenzofenona,
 bis-4,4'-(4-clorofenilsulfona)bifenilo.

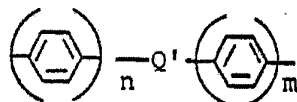
Puede emplearse mezclas de dihaluros para producir copolímeros. Ejemplos de mezclas que pueden usarse, incluyen 4,4'-diclorodifenilsulfona con 4,4'-diclorobenzofenona o bis-4,4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo.

Halofenoles preferidos son aquellos de fórmula:



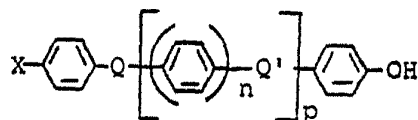
en donde X es halógeno y está en posición orto o para con respecto a Q; Q es -SO₂- o -CO-; y Ar' es un radical aromático; y -OH está preferiblemente en posición para con respecto a Q.

El radical aromático Ar' es con preferencia un radical aromático divalente elegido entre fenileno, bifenilileno y radicales de fórmula:



en donde Q' es -CO- o -SO₂- y n y m, que pueden ser iguales o diferentes, son enteros elegidos entre 1, 2 y 3.

Los halofenoles particularmente preferidos tienen la fórmula:



en donde p es 0 ó 1.

Ejemplos de halofenoles adecuados incluyen:

4-(4-clorofenilsulfonil)fenol,

5 4-(4-fluorfenilsulfonil)fenol,

4-(4-clorobenzoil)fenol,

4-hidroxi-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo,

4-(4-hidroxifenilsulfonil)-4'-(4-clorofenilsulfonil)
bifenilo.

10 Pueden usarse mezclas de halofenoles para producir

copolímeros. Ejemplos de mezclas que pueden usarse incluyen
4-(4-clorofenilsulfonil)fenol con 4-(4-clorobenzoil)fenol, 4-
hidroxi-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo o 4-(4-hidroxifenil-
sulfonil)-4'-(4-clorofenilsulfonil)bifenilo.

15 Igualmente, pueden usarse mezclas de uno o más halo-
fenoles con una mezcla sustancialmente equimolar de un dihaluro
y bisfenol. Como ejemplo se puede mencionar 4-(4-clorobenzoil)
fenol en mezcla con 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxi
difenilsulfona.

20 La policondensación se efectúa usando al menos un
carbonato o bicarbonato de metal alcalino como antes se han de-
finido. El carbonato o bicarbonato de metal alcalino se elige
preferiblemente entre carbonato sódico, bicarbonato sódico,
carbonato potásico, bicarbonato potásico, carbonato de rubidio
y carbonato de cesio. El carbonato o bicarbonato de metal alca-
25 lino puede ser un carbonato o bicarbonato simple. También pueden

emplearse mezclas de carbonatos y/o bicarbonatos de metales alcalinos. En particular, puede ser ventajoso usar una cantidad mayor de un carbonato o bicarbonato de metal alcalino (por ejemplo, sodio) en mezcla con una cantidad menor de un carbonato o bicarbonato de un metal alcalino de mayor número atómico (por ejemplo, potasio).

La reacción de policondensación se efectúa normalmente a temperaturas del orden de 150 a 400°C, dependiendo la temperatura máxima, durante la polimerización, del polímero a preparar y de sus propiedades deseadas, por ejemplo, peso molecular. En la mayoría de los casos, la temperatura máxima durante la policondensación es del orden de 270 a 370°C inclusive.

Cuando se emplean un bisfenol y un compuesto dihalobencenoide, los mismos deben ser empleados en cantidades sustancialmente equimolares. Un exceso de uno con respecto al otro, conduce frecuentemente a la producción de productos de bajo peso molecular (aunque esto puede ser conveniente en algunos casos). Sin embargo, si se desea, puede usarse normalmente un ligero exceso, de hasta 5 moles %, de dihaluro, sin por ello obtener productos de bajo peso molecular.

La reacción de polimerización puede terminarse, si se desea, mezclando un reactante terminador adecuado, por ejemplo, un haluro mono o polifuncional, tal como cloruro de metilo, cloruro de t-butilo o 4,4'-diclorodifenilsulfona, con la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.

Los polímeros preparados por el proceso de esta invención son particularmente adecuados para usarse en aplicaciones en donde el polímero tenga que estar expuesto a elevadas temperaturas de servicio. Ejemplos de tales aplicaciones incluyen el aislamiento eléctrico, por ejemplo, revestimientos de hilos,

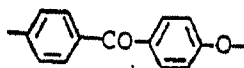
artículos de moldeo para conectores eléctricos y revestimientos para artículos de cocina.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

5 Una mezcla en polvo de carbonato sódico (90 g, 0,85 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) y una mezcla 1:1,01 molar (10 g, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) derivada de 4,4'-dihidroxibenzo-
10 fenona (21,42 g, 0,100 moles) y 4,4'-difluorbenzofenona (22,04 g, 0,101 moles), se agita bajo nitrógeno en un recipiente de reacción de cristal y se calienta a una temperatura de 200 a 370°C en 1,5 horas. A 370°C, el medio de reacción (que es en su totalidad un polvo de libre fluencia) se saca del recipiente de reacción (dejando una superficie limpia del mismo) y se so-
15 mete a dos lavados con agua caliente (400 ml cada uno). El sólido restante filtra fácilmente y se seca a 120°C.

El producto es un éter poliaromático de unidad recur-
rente



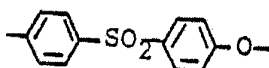
20 Una muestra se moldea por compresión a 400°C para dar una película tenaz.

EJEMPLO 2

25 Una mezcla en polvo de carbonato sódico (90 g, 0,85 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras), carbonato potásico (2,76 g, 0,02 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) y una mezcla 1:1,01 molar (10,08 g, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) derivada de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (25,03 g, 0,100

moles) y 4,4'-diclorodifenilsulfona (24,00 g, 0,101 moles), se agita bajo nitrógeno en un recipiente de reacción de cristal y se calienta a una temperatura de 200 a 300°C en 1 hora. Después de 3 horas a 300°C, el medio de reacción (un polvo de libre fluencia en su totalidad) se saca del recipiente de reacción (dejando una superficie limpia en el recipiente) y se lava dos veces con agua (400 ml cada vez). El sólido restante se filtra fácilmente y se seca a 120°C.

El producto es un éter poliaromático de unidad recurrente:



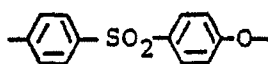
Tiene una viscosidad reducida (medida a 25°C sobre una solución del polímero en dimetilformamida, conteniendo la solución 1 g de polímero por 100 cc de solución - siendo usado también este método en el ejemplo 3) de 0,25.

EJEMPLO 3

Una mezcla en polvo de carbonato potásico (90 g, 0,65 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) y 4-cloro-4'-hidroxidifenilsulfona (10 g, 0,037 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras), se agita bajo nitrógeno en un recipiente de reacción de cristal y se calienta a una temperatura de 200 a 280°C en media hora. Después de media hora a 280°C, el medio de reacción (un polvo de libre fluencia en su totalidad) se saca del recipiente de reacción (dejando limpia su superficie) y se lava dos veces con agua caliente (400 ml cada vez). El sólido restante se filtra fácilmente y se seca a 120°C.

El polímero resultante es un éter poliaromático de

unidad recurrente:

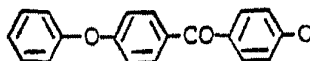


Su viscosidad reducida es de 0,24.

EJEMPLO 4

5 Una mezcla en polvo de carbonato potásico (90 g, 0,65 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) y una mezcla 1:1,01 molar (10 g, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) derivada de hidroquinona (11,01 g, 0,10 moles) y 4,4'-difluorbenzofenona (22,03 g, 0,101 moles), se agita bajo nitrógeno en un recipiente de reacción de cristal y se calienta a una temperatura de 200 a 350°C en 1,5 horas. Después de media hora a 350°C, el medio de reacción se saca del recipiente de reacción y se lava dos veces con agua caliente (400 ml cada vez). El sólido restante se filtra fácilmente y se seca a 120°C.

15 El polímero resultante es un éster poliaromático de unidad recurrente:



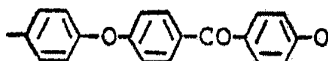
20 Tiene una viscosidad reducida de 0,67 (medida a 25°C sobre una solución del polímero en ácido sulfúrico concentrado de densidad 1,84 g/cc, conteniendo la solución 1 g de polímero por cada 100 cc de solución - este método se usa también en el ejemplo 5).

EJEMPLO 5

25 Una suspensión de 4,4'-difluorbenzofenona (21,93 g, 0,1005 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras), hidroquinona (11,01 g, 0,10 moles, todas las par-

tículas con un tamaño inferior a 500 micras), carbonato sódico (10,68 g, 0,10 moles, todas las partículas con un tamaño inferior a 500 micras) y carbonato potásico (0,28 g, 0,002 moles, tamaño de partícula inferior a 500 micras) en clorobenceno (100 ml), se agita en un recipiente de reacción de cristal a reglujo, bajo una atmosfera de nitrógeno, durante 1 hora. Se añade mas carbonato de sodio (120 g, 1,13 moles) y la temperatura se eleva a 320°C durante 1 hora; durante este tiempo, se permite destilar el clorobenceno para dejar al principio una pasta y luego un polvo de libre fluencia. La temperatura se sube finalmente a 350°C durante media hora, tras lo cual el polvo de libre fluencia se vierte del recipiente y se lava tres veces con agua caliente (400 ml cada vez). El sólido restante se filtra facilmente y se seca a 120°C.

El polímero resultante es un éter poliaromático de unidad recurrente:



Tiene una viscosidad reducida de 1,54 y se moldea por compresión a 400°C para dar una película cristalina tenaz.

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

5 1.- Procedimiento para preparar poliéteres aromáticos, conteniendo enlaces $-SO_2-$ y/o $-CO-$, caracterizado porque comprende calentar (i) una mezcla sustancialmente equimolar de (a) al menos un bisfenol y (b) al menos un compuesto dihalobencenoide o (ii) al menos un halofenol, en donde los átomos de halógeno del compuesto dihalobencenoide o del halofenol están activados por grupos $-SO_2-$ o $-CO-$ en posición orto o para con respecto a los mismos, con al menos un carbonato o bicarbonato de metal alcalino, para efectuar una reacción de policondensación para formar el poliéter aromático, siendo tal la cantidad de carbonato o bicarbonato que exista al menos un átomo de metal alcalino por cada grupo fenol presente y efectuándose la reacción de policondensación en ausencia de un disolvente y en presencia de una cantidad suficiente de una sustancia soporte particulada infusible (bajo las condiciones de reacción) para el poliéter, con el fin de obtener un medio de reacción en forma de un polvo de libre fluencia al final de la reacción de policondensación.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia soporte infusible usada es inorgánica.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia soporte infusible usada es un polímero orgánico.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sustancia soporte infusible usada es soluble en agua.

30 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sustancia soporte infusible usada es insoluble en agua y queda retenida con el poli-

éster aromático después del procesado.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sustancia soporte infusible usada es un exceso (con respecto al estequiométrico sustancial) del carbonato o bicarbonato de metal alcalino.

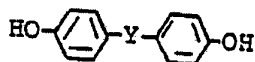
7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de reacción, durante la policondensación, se agita por medio de al menos un agitador.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de reacción, durante la policondensación, se agita por al menos el paso de un gas a través del mismo.

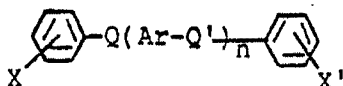
15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los materiales inicialmente cargados no incluyen un diluyente líquido inerte.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los materiales inicialmente cargados incluyen un diluyente líquido inerte.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende calentar una mezcla sustancialmente equimolar de al menos un bisfenol elegido entre hidroquinona y bisfenoles de fórmula:

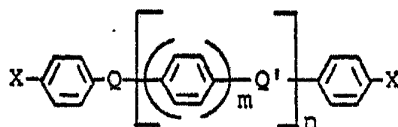


25 en donde Y es un enlace directo, oxígeno, azufre, -SO₂-, -CO- o un radical hidrocarburo divalente, y al menos un compuesto dihalobencenoide elegido entre compuestos dihalobencenoides de fórmula:



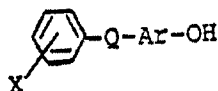
en donde X y X', que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno en posición orto o para con respecto a los grupos Q y Q'; Q y Q', que pueden ser iguales o diferentes, son -CO- o -SO₂-; Ar es un radical aromático divalente; y n es 0, 1, 2 ó 3.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto dihalobencenoide usado como mínimo se elige entre los dihaluros de fórmula:



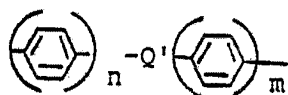
en donde m es 1, 2 ó 3.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende calentar al menos un halofenol elegido entre halofenoles de fórmula:



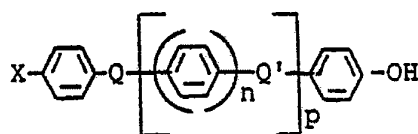
en donde X es halógeno en posición orto o para con respecto a Q; Q es -SO₂- o -CO-; Ar es un radical aromático; y -OH está en posición para con respecto al grupo Q.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque Ar es un radical aromático divalente elegido entre fenileno, bifenilileno y radicales de fórmula:



en donde Q' es -CO- o -SO₂- y n y m, que pueden ser iguales o diferentes, son enteros elegidos entre 1, 2 y 3.

5 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el halofenol se elige entre halofenoles que tienen la fórmula:



en donde p es 0 ó 1.

10 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de policondensación se efectúa a una temperatura de 150 a 400°C.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la temperatura máxima, durante la policondensación, es del orden de 270 a 370°C.

15 18.- Procedimiento para preparar poliésteres aromáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

20

Madrid, 26 OCT. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ AGEBO y Encargado

D. B. Firmado: J. Suarez Diaz