



11545

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

193436

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARACIONES DE PIG-
MENTOS SECOS", a favor de la firma suiza, CIBA, Société An-
onyme, de Basilea (Suiza).

- . -

193436

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que un gran número de pigmentos, por ejem-
plo de naturaleza inorgánica, como TiO_2 , o particularmente,
de naturaleza orgánica, como azocolorantes insolubles en agua,
por ejemplo, de la indole de los colorantes hielo, además co-
lorantes tina de las series indigo ide, tioindigo ide y de las
antraquinonas, ftalocianina de cobre, y otros, pueden emplear
se para el teñido en la hilatura de seda artificial y lana
celulósica a base de celulosa regenerada. Igualmente es cono-
cido que se puede llevar pigmentos de finura de grano normal
con dimensiones de partícula medias de, por ejemplo, 20-500
mediante conveniente tratamiento a una tan fina dispersión
que durante el hilado, prácticamente, no pueden causar ningun
na perturbación. Así, por ejemplo, ya se ha propuesto someter
masas moldeables, que contienen como substancia amasable una
porción esencial en material que tienen efecto dispersante,

- 5.
- 10.
- 15.

193436

15



- bajo adición de relativamente poca agua, a una elaboración mecánica, por ejemplo, en una amasadora de cilindros, o en un aparato amasador sistema Werner-Pfleiderer. Igualmente puede lograrse una dispersión fina de pigmentos, por tratamiento de una suspensión acuosa de los mismos en molinos coloidales o de oscilación, en presencia de sustancias que presentan efecto de dispersante. Como sustancias con efecto dispersante entran en consideración, por ejemplo, lejía residual celulósica de sulfito, la cual, como es sabido, puede tener una influencia, eventualmente indeseable, que acelera la maduración de la viscosa o, ventajosamente, una sal alcalina, por ejemplo, la sal sódica de un producto de condensación a base de formaldehído y de una mezcla de naftalinsulfonación, conteniendo preponderantemente, ácido naftil-2-sulfónico (de ordinario denominado como ácido dinaftilmetandisulfónico). De esta manera pueden llevarse pigmentos en muchos casos a una dispersión tal, que no impiden el hilado de soluciones de viscosa que están teñidas con los mismos. A consecuencia del efecto dispersante de las sustancias antes mencionadas, resultan preparaciones de pigmentos de esta índole, incluso después de la dilución con agua, relativamente estables, especialmente si se logra reducir el tamaño medio de partículas a, aproximadamente, 1-5 μ .
- Se sabe, además, que muchas preparaciones de pigmentos de la índole citada, pueden ser concentradas, bajo condiciones convenientes, por evaporación a sequedad. Después del amasado de las preparaciones secas obtenidas con agua, se vuelve a obtener, en muchos casos, una dispersión del pigmento que ha sufrido apenas una merma con respecto a la finura del grado de dispersión.
- Desgraciadamente, por regla general, no resultan apro
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



piadas tales preparaciones secas, a pesar de su dispersabilidad en el agua, para su amasado directo con la solución de viscosa, pues también tales preparaciones secas que, si bien juntamente con agua resultan completamente reversibles, sin

5. merma de grado de dispersidad, presentan en la mayoría de los casos, en su amasado directo con una solución de viscosa, aglomeraciones de pigmentos, de manera que una solución de viscosa que ha sido teñida por amasado directo con tales preparaciones secas, presenta partículas bastas que estorban en el
10. proceso de hilado o, respectivamente, conducen a un consumo aumentado de colorante y mala calidad de hilos. Por esta razón, existe la necesidad de preparaciones de pigmentos secas, que resultan dispersables otra vez en su finura primitiva, no solo en el amasado con agua, sino también en el amasado directo con viscosa.
- 15.

Ahora bien, se ha encontrado que pueden elaborarse preparaciones de pigmentos secas con las propiedades deseadas, si se seca una suspensión de pigmentos que contiene el pigmento en dispersión adecuada para el teñido en el hilado, agentes dispersantes, así como tales sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería, que en solución acuosa al 3 por ciento, presentan una viscosidad de, por lo menos, 0,5 poise a 25°C.

- 20.
25. Las suspensiones de pigmentos, sirviendo al presente procedimiento como materias de partida, pueden prepararse del modo indicado arriba, es decir, mediante simple elaboración mecánica en amasadoras de cilindros, aparatos de amasar y similares, o por moliendo en los llamados molinos coloidales, molinos oscilatorios y similares, del modo de suyo conocido.
30. En esta modalidad de preparación se va originando, al diluir



193436

con agua, una suspensión de pigmentos que contiene el pigmento en dispersión adecuada para el teñido en el hilado, así como un agente dispersante. Como dispersantes pueden utilizarse, además de los que se han indicado anteriormente, así

5. mismo, N-bencil-heptadecil-bencimidazol-disulfonato sódico, dibutilnaftalinsulfonato sódico, naftenato sódico, productos de condensación a base de aceite de fenol sulfonado con urea y formaldehído. Conviene dosificar la cantidad del agente dispersante a, aproximadamente, un tercio hasta el doble de la
10. proporción en pigmento. Estas suspensiones de pigmentos, empleadas como materias de partida, deben considerarse como bastante finamente dispersadas si la proporción principal de la partícula de pigmento en la suspensión, después de la dilución con agua, acusa bajo el microscopio el movimiento browniano. Según el presente procedimiento, una suspensión de pigmentos de esta índole, no es desecada como tal, sino solo después de la adición de sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería.
- 15.

20. Por la expresión "ácido etéreo de un hidrato de carbono de alta polimería", han de entenderse tales derivados de hidratos de carbono de alta polimería, que contienen un radical alquilo engarzado a modo de éter, el cual lleva un grupo ácido, como por ejemplo, un grupo de ácido carboxílico o sulfónico. Estos ácidos etéreos son utilizados en forma de sus sales hidrosolubles.
- 25.

30. Por consiguiente, puede corresponder esta agrupación de ácido-éter a la fórmula general - O - alquilen - COOH, ó - O - alquilen - SO₂H, en la cual el radical alquileneno contiene, de preferencia, menos que cuatro, por ejemplo, a lo sumo, dos átomos de carbono. Se han mostrado como muy apropiados los

- 5 -

193436

15



ésteres -ácido carboxílicos de la celulosa o de la fécula, como por ejemplo, sus éteres de ácido glicólico o-láctico, así como los ácidos sulfónicos análogos, como los éteres etílicos de celulosa-ácidos beta-sulfónicos.

5. La viscosidad de las sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería, depende hasta una cierta medida, del grado de substitución, es decir, del número de los grupos ácidos que existe por unidad de glucosa en la molécula. Este grado de substitución puede quedar situado, por ejemplo, aproximadamente, entre 0,3 y 1, y tiene que ser, de todos modos, lo suficientemente alto para garantizar la hidrosolubilidad de las sales empleadas, convenientemente sales de metales alcalinos. Pero, principalmente, depende la viscosidad de la magnitud molecular del componente hidrato de carbono. Como ya se ha mencionado, ha de importar la viscosidad de una solución al 3 por ciento a 25°C., a lo menos, 05, oise.
10. Esto es aplicable, en la mayoría de los casos, aparte de los compuestos derivados de fécula y celulosa, también para derivados de hidratos de carbono ligeramente desintegrados, por ejemplo, para derivados de Britisch Gum.
15. El momento de la adición de las sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería, es de poca importancia. La adición puede efectuarse, en caso adecuado, antes o durante el tratamiento dispersante. Sólo es de importancia que la adición tenga lugar antes de la desecación.
20. La cantidad de las sales ácido-etéreo-carboxílicas o ácido-etéreo-sulfónicas de hidratos de carbono de alta polimería, puede variar dentro de límites relativamente amplios. No obstante, conviene emplear, entre un 2 y 20 por ciento de estas sales, calculado sobre el contenido seco de la disper-
- 25.
- 30.



193436

15

sión. Resultados particularmente ventajosas se obtienen, a menudo, con cantidades entre un 5 y 10 por ciento. El secado de la suspensión de pigmentos, provista de la adición conforme al invento, puede llevarse a la práctica en estufas al vacío, armarios secadores o, convenientemente, en los llamados secadores de pulverización.

5.

Preparaciones obtenidas de este modo, permiten un trabajo más sencillo en la tintura de las soluciones de viscosa; además, resultan deseables particularmente, cuando no sea conveniente diluir la solución de viscosa a elaborar, antes del proceso de hilado, por adición de soluciones acuosas o suspensiones.

10.

Los productos obtenidos son verificados, con arreglo al siguiente método, con respecto a su dispersibilidad en el amasado directo con solución viscosa.

15.

En un cubilete de 6 cm. de diámetro, se introducen 100 g. de solución de viscosa técnica. Se adiciona espolvoreando la preparación de pigmentos a verificar, agitando exactamente 15 minutos con un agitador de aletas de cristal, con un diámetro de 5,5 cm., y cuatro aletas de 1,8 cm. de ancho, dispuestas en un ángulo de 45° referido al eje, con un número de revoluciones de 160 r.p.m. La distancia del agitador del fondo del cubilete importa, aproximadamente, 0,5 cm. Seguidamente es ventilada la viscosa en el vacío, dejándola seguidamente, durante 15 horas, a reposar en el armario frigorífico a, aproximadamente + 4°. Entonces se saca una prueba de la viscosa, formando por compresión entre dos placas de cristal, una delgada película de la misma. Esta es precipitada en el baño ácido usual y, seguidamente, examinada bajo el microscopio.

20.

25.

30.



- 7 -

193436

Los siguientes ejemplos dilucidan el presente invento, sin limitarlo en modo alguno. Al efecto, las partes, significan partes en peso, los porcentos, por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1

100 partes de tortó de compresión del colorante a base de 2-metil-4-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2',3'-oxinaftoil)-amino-2-metil-4-clorobenzol, con un contenido de un 23,6 por ciento de colorante, son calentadas en baño maría,

10.

hasta quedar separados por evaporación más o menos 25 g. de agua. El residuo es, seguidamente, mezclado a fondo con 40,2 partes de dinaftilmentan-sulfonato disódico, por lo cual se va formando una pasta consistente. La pasta obtenida es tratada en un amasador de cilindros, en cuya operación se agrega

15.

ocasionalmente algo de agua, cuando la masa se va poniendo viscosa. El tratamiento en el amasador de cilindros ha de continuarse hasta que queda alcanzada la dispersión apropiada para el tejido en el hilado. Finalmente, es diluido el material amasado, ventajosamente, en el mismo amasador de cilindros,

20.

con la suficiente agua, hasta que se va formando una pasta relativamente fluida. Esta pasta contiene el pigmento incorporado, igualmente como el dinaftilmentan-sulfonato disódico, incorporado en la porción de 23,6: 40,2 partes en peso, mientras que la cantidad total del pigmento del agente dispersante,

25.

así como la del agua, quedan inverificables, puesto que no resulta posible separar cuantitativamente el material de amasado del amasador de cilindros. Seguidamente se determina el contenido seco de la pasta, y luego se conoce la composición de la misma.

30.

Para fines de comparación, se diluye una prueba de la



193436 15

pasta, así obtenida, con agua, hasta un contenido en seco de un 10 por ciento, evaporando en el secador pulverizador. Seguidamente se examinan 0,38 g. de polvo, así obtenido, con arreglo al método antes reseñado, por amasado en solución de

5. viscosa. Una parte de la pasta antes citada, es transpuesta, por adición de la cantidad calculada de agua y de una solución acuosa de glicolato sódico de celulosa (grado de sustitución = 0,7 - 0,8; viscosidad de una solución acuosa al 3 por ciento a 25°C. según Gardner = 1,25 poises) en una dispersión
10. de la siguiente composición:

3,52% pigmento de colorante.
5,98% dinaftilmentan-sulfonato disódico.
0,5 % glicolato sódico de celulosa
90 % de agua.

15. Esta dispersión es evaporada en el secador pulverizador.

Otra porción de la pasta obtenida, según indicaciones anteriores, es transpuesta por adición de una solución acuosa de éter etílico de celulosa-beta-sulfonato sódico (grado de substitución = 0,7; viscosidad de una solución acuosa al 3 por ciento a 25°C. según Gardner = 1,0 pise) y agua en una dispersión de la siguiente composición:

20. 3,0% de pigmento de colorante.
6,0% de dinaftilmentan-sulfonato disódico.
25. 1,0% de éter etílico de celulosa-beta-sulfonato sódico
90,0% de agua.

Esta dispersión es evaporada en el secador pulverizador. Cada vez 0,4 g. de los polvos obtenidos, son examinados de modo análogo, por amasado en solución de viscosa. La comparación de las películas obtenidas da por resultado que el

30.



- 9 -

193436

15

producto secado sin adición de glicolato celulósico o, respectivamente, éter etílico de celulosa-sulfonato, sódicos, presenta en la película de viscosa aglomeraciones de pigmentos, mientras que ésto no ocurre con el producto secado con la adición de glicolato celulósico-, o respectivamente, éter etílico de celulosa-sulfonato, sódicos.

5.

Al emplearse lactato sódico de celulosa, o de un éter, obtenido por eterificación de British gum con ácido cloroacético de una fécula, ligeramente disociado en forma de su sal sódica con las correspondientes propiedades, se obtienen un resultado análogo.

10.

La concentración de la dispersión que llega a desecación en el secador pulverizador, no es crítica en absoluto, siempre que no quede rebasada la viscosidad admisible para la desecación por pulverización. Puede ser llevada, en caso deseado, en forma aún más diluída, pero perceptiblemente más concentrada, al secador pulverizador.

15.

EJEMPLO 2.

25 partes de colorante a base de 2,5-dicloro-1-amino benzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoil)-amino-2,5-dimetoxibenzol, 50 partes de dinaftilmetan-sulfonato disódico, y 30 partes de agua, son mezcladas y la pasta obtenida es tratada, tal como se describe en el Ejemplo 1, en la amasadora de cilindros. Después de la dilución, y una vez llevada a cabo la determinación del contenido seco, se prepara por adición de agua y de glicolato sódico de celulosa (disuelto en agua), una dispersión de la composición siguiente:

20.

25.

- 3,07 % de pigmento de colorante.
- 6,13 % dinaftilmetan-sulfonato disódico
- 0,8 % de glicolato sódico de celulosa
- 90,0 % de agua.

30.



193436

secándose en el secador pulverizador. El examen de 0,27 g. del polvo obtenido, con arreglo al procedimiento arriba reñado, da una buena dispersión del pigmento en la película de viscosa. En comparación presenta un examen de 0,25 g. del producto, desecado del modo correspondiente, sin adición de glicolato sódico de celulosa, aglomeraciones de pigmentos en la película viscosa.

5.

EJEMPLO 3.

Una mezcla de 40 partes de ftalocianina de cobre, 40 partes de dinaftilmetan-sulfonato disódico, y 40 partes de agua, son tratadas del modo descrito en el ejemplo 1, en la amasadora de cilindros. Se prepara con una prueba del material amasado, por adición de la cantidad calculada de agua y dinaftilmetan-sulfonato sódico, una pasta de la siguiente composición:

15.

- 4,04% de pigmento de colorante
- 5,96% de dinaftilmetan-sulfonato disódico
- 90,0 % de agua.

Esta dispersión es evaporada en el secador pulverizador, verificándose 0,25 g. del producto obtenido, conforme a las indicaciones anteriores, por amasado en solución de viscosa.

20.

Con la cantidad principal del material amasado, se prepara con adición de agua, dinaftilmetan-sulfonato disódico y de una disolución acuosa de glicolato sódico de celulosa una dispersión de la siguiente composición:

25.

- 4,04% de pigmento de colorante.
- 5,26% de dinaftilmetan-sulfonato disódico.
- 0,7 % de glicolato sódico de celulosa.

30.

- 90,0 % de agua,



- 11 -

193436

15

evaporándose en el secado pulverizador. El examen de 0,25 g. de esta preparación, de acuerdo con las indicaciones anteriores, muestra una intachable dispersión de pigmentos en la película de viscosa, contrariamente a la preparación que obtiene ningún glicolato sódico de celulosa.

5.

EJEMPLO 4.

El turtó de compresión de indantreno (aproximadamente al 20 por ciento), es mezclado con 1,5 partes de lejía residual celulósica de sulfito, sólida, (calculada sobre 1 parte de pigmento colorante seco) y La pasta obtenida es transpuesta en un aparato de amasar sistema Werner-Pfleiderer, bajo evaporación del agua, en una masa amasable consistente, amasándola el tiempo suficiente hasta que el pigmento de colorante se presenta en fina dispersión, por ejemplo, hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1-2 μ .

10.

15.

Con una prueba de la masa de amasado se prepara, con arreglo a la determinación de contenido seco, por adición de la calculada cantidad de agua y lejía residual de sulfito, una dispersión de la siguiente composición:

20.

- 3,6 % de pigmento de colorante
- 6,4 % de lejía residual celulósica de sulfito (sólida)
- 90,0 % de agua,

evaporándose en el secador pulverizador. La verificación de 0,2 g. de polvo, conforme a las indicaciones anteriores, muestra que el pigmento existe en la película de viscosa en dispersión muy basta.

25.

Con la masa principal de la masa de amasado se prepara, por adición de agua y glicolato sódico de celulosa (disuelto en agua), una dispersión de la composición siguiente:

30.

- 3,6% de pigmento de colorante.



15

193436

5,4 % de lejía residual celulósica de sulfito
(sólida)
1,0 % de glicolato sódico de celulosa
90,0 % de agua.

5. secándose en el pulverizador secador. La verificación de 0,2 g de polvo, según las indicaciones anteriores, presenta una muy buena dispersión en la película de viscosa.

EJEMPLO 5.

10. En un molino oscilatorio vibratómico de porcelana es finamente molida, mediante bolas de porcelana (de 12 mm. de diámetro), una suspensión de un 10 por ciento de pirantrona (a base de turtó de compresión), un 10 por ciento de dinaftilmetan-sulfonato disódico y un 80 por ciento de agua. Según el tipo del molino, puede hacer falta una duración de molienda de, aproximadamente, seis días, con objeto de obtener un tamaño de partícula de 1-3 μ .
15. Con una prueba del producto de molienda se prepara, por adición de dinaftilmetan-sulfonato disódico y agua, una dispersión de la siguiente composición:
- 3,33% de pigmento de colorante.
6,67% de dinaftilmetan-sulfonato disódico.
20. 90,0 % de agua.

y se evapora en el secador pulverizador. 0,36 g. de polvo obtenido, son verificados con arreglo a las indicaciones anteriores. La película de viscosa presenta bastas aglomeraciones de pigmentos.

25. Con la cantidad principal del producto de molienda se prepara, por adición de dinaftilmetan-sulfonato disódico, agua y una disolución acuosa de glicolato sódico de fécula de patatas (grado de substitución = 0,5 a 0,6; viscosidad de una solución acuosa al 3 por ciento a 25°C. según Gardner = 3,4 poises), una dispersión de la composición siguiente:
- 30.

- 13 -

193436



3,33% de pigmento de colorante

5,67% de dinaftilmetan-sulfonato disódico

1,0 % de glicolato sódico de fécula.

90,0 % de agua.

5. evaporándose en el secador pulverizador. La verificación de 0,36 g. del polvo, conforme al método arriba indicado, da una buena dispersión de pigmentos en la película de viscosa. Se obtienen los mismos buenos resultados con empleo de éter etílico de celulosa-beta-sulfonato sódico, o glicolato sódico de celulosa, en lugar de glicolato sódico de fécula.

EJEMPLO 6.

15. Si se tritura pirantrona en vez de dinaftilmetan-sulfonato disódico, con N-bencil-heptadecil-bencimidazolídil sulfonato sódico, dibutilnaftalinsulfonato sódico, naftenato sódico, o con un producto de condensación a base de aceite de fenol sulfonado con urea y formaldehído (Tanigan extra D), y se seca tal como se indica en el Ejemplo 5, las películas de viscosa obtenidas en la verificación muestran que el pigmento de colorante está presente en dispersión mala.

20. Pero, si los productos de molienda son secados bajo adición del agente dispersante correspondiente y de glicolato sódico de celulosa, de modo análogo a como se indica en el Ejemplo 5, y examinados, las películas de viscosa obtenidas, presentan una dispersión considerablemente más buena del pigmento de colorante que las correspondientes, preparadas sin glicolato sódico de celulosa.

EJEMPLO 7.

30. A base de 7 partes de dióxido de titanio, 2 partes de dinaftilmetan-disulfonato sódico, y 1 parte de glicolato sódico de celulosa (como solución acuosa), es preparada una pasta

193436 15



consistente y tratada en una amasadora de tres cilindros para desmenuzar aglomerados bastos de TiO_2 .

La masa de amasado es seguidamente secada en capa de aproximadamente 2 mm. de espesor en la estufa a $100^{\circ}C.$, y seguidamente convertida por molienda en polvo.

5.

Se preparó, de modo análogo, un polvo de la siguiente composición: 7 partes de dióxido de titanio y 3 partes de dinaftilmetandisulfonato sódico.

10.

Para la verificación se amasaron, cada vez 0,2 g. de los polvos según el procedimiento anterior con viscosa. La comparación de las películas de viscosa muestra que el producto preparado con glicolato sódico de celulosa, se presenta en fina dispersión homogénea, mientras que el producto preparado sin esta adición presenta bastos aglomerados.

15.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variaciones que las indicadas a título de ejemplos para la descripción, empleando los medios y aparatos más apropiados a cada caso: por quedar todo élllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

20.

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 45.995, depositada en Suiza el día 16 de junio de 1949, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de preparaciones

-15-

193438

15.00



de pigmentos secas, caracterizado porque se seca una suspensión de pigmentos, que contiene un pigmento en dispersión adecuada para el tejido de hilado, agentes dispersantes, así como tales sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería, cuyas soluciones acuosas al 3 por ciento, presentan una viscosidad de, a lo menos, 0,5 poise a 25°C.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por la selección de glicolatos sódicos de celulosa, lactatos de celulosa, glicolatos de fécula, o éter etílico de celulosa-sulfonatos, como sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería.

10.

3ª.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se utiliza como agentes dispersantes, dinaftil-metan-disulfonatos, N-bencil-heptadecil-bencimidazoldisulfonatos, dibutilnaftalinsulfonatos y naftenatos, lejía residual celulósica de sulfito, o un producto de condensación a base de aceite de fenol sulfonado con urea y formaldehído.

15.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de los carbonatos etéreos o sulfonatos etéreos de hidratos de carbono de alta polimería, importa entre un 2 y 20 por ciento, ventajosamente, entre un 5 y 10 por ciento del contenido en seco total.

20.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente citadas, caracterizado porque la suspensión de pigmentos es secada con ayuda de un aparato secador de pulverización.

25.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la preparación de pigmentos seca, apropiada para el amasado directo con solución de viscosa,

30.



193436

15 J

contiene, además del pigmento que está presente en forma dispersible, agentes dispersantes, así como tales sales etéreo-ácidas de hidratos de carbono de alta polimería, cuyas soluciones acuosas al 5 por ciento presentan una viscosidad de, a lo menos, 0,5 poise a 25°C.

5.

7ª.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se mezcla disoluciones de viscosa técnicas con las preparaciones según las reivindicaciones 6ª.

10.

8ª.- Procedimiento para la obtención de preparaciones de pigmentos secas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciséis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a 15 de junio de 1950.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.