

206488

20



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MASA DE REVESTIMIEN  
TO QUE SE SECA POR VIA OXIDATIVA", a favor de la firma suiza,  
CIBA, Societé Anonyme, de Basilea Suiza.

206488

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento que se seca por vía oxidativa, caracterizándose porque contiene un producto de condensación de formaldehído, presentando grupos de N-metilol, de una aminotriacina, conteniendo, a lo menos, dos grupos  $-NH_2$ , en la cual, a lo menos 2 de los grupos de metilol, están esterificados por un grupo alilo, y un secante metálico. De preferencia se refiere a una masa de revestimiento que se seca al aire, a temperatura ambiente y en el horno, que se caracteriza porque contiene el éter alílico y un secante de un metal del grupo de hierro del sistema periódico, particularmente un secante de cobalto. El invento abarca, además, asimismo, los revestimientos y las películas producidos a base de una masa de revestimiento de esta índole.
- 5.
- 10.
15. Es conocido que los éteres alílicos de compuestos de elevado peso molecular, como almidón, si bien con adición de

206488 20



secantes metálicos, particularmente de secantes de cobalto, dan revestimientos que se secan en el horno, no obstante, a temperatura ambiente no pueden llevarse a secado, sino al cabo de 1 a 2 semanas. También ya ha sido propuesto, utilizar

5. compuestos de cobalto para la polimerización de resinas de poliésteres que contienen éster alílico. Pero, en la mayoría de los casos, el compuesto de cobalto se hace activo, solamente, si se emplean imultáneamente muy determinados peróxidos.

Además, ya ha sido descrito, hacer polimerizar en el

10. calor productos de condensación de urea-formaldehído, modificados mediante alcohol alílico o metalílico, bajo utilización de catalizadores peróxídicos en medio ácido, obteniéndose revestimientos que son más duros y tenaces que los obtenibles a base de productos de condensación de urea-formaldehído, modificados

15. mediante alcoholes inferiores saturados. Sin embargo, si se trata de llevar estos productos a secado al aire a temperatura ambiente, aunque se obtenga con secantes de cobalto o de muchos otros metales, o con peróxidos, o sus mezclas con secantes de cobalto, revestimiento de un rápido secado inicial, éstos permanecen, no obstante, fácilmente susceptibles al rascado, y termoplásticos, siendo atacados por agua en pocos segundos e inmediatamente disueltos otra vez por disolventes, por ejemplo, alcoholes.

20.

Ahora bien, se ha encontrado de modo sorprendente, que

25. los éteres polialílicos de productos de condensación de amino-triacina-formaldehído, particularmente de metilolmelaminas, se comportan de una manera totalmente distinta. En el frío no responden y en el calor solamente muy poco, a los peróxidos, por cuya razón no pueden ser convertidos por polimerización en materias artificiales utilizables. En cambio, presentan, en presencia de compuestos de cobalto, ya a temperatura ambiente, una

30.

206488<sup>20</sup>



aumentada buena disposición para la polimerización, dando re vestimientos que se secan al aire, quedando ya, al cabo de po cas horas, secos como polvo y resistentes a la presión y, a más tardar, después de unos cuantos días, a prueba de rasado y ampliamente insolubles en disolventes y agua.

5.

Este proceso de secado puede ser muy marcadamente ace lerado por calentamiento, por ejemplo a 80° durante una hora. Ahora bien, mientras que a temperatura ambiente solo se mos- traron eficaces pocos secantes metálicos, además de secantes de cobalto, por ejemplo, también secantes de hierro y níquel, si bien los indicados en último lugar necesitan tiempos de se cado prolongados, pueden utilizarse a temperatura aumentada, también una serie de otros secantes metálicos, como secantes de cromo, de aluminio, de calcio, o de zinc.

10.

15.

Una adición de peróxidos puede aún acelerar el secado. Por ejemplo, se va secando una aplicación de un éter metilol- melaminalílico, que contiene, aparte de un 0,1 por ciento de secante de cobalto, aún un 2 por ciento de peróxido de benzoi- lo, en el transcurso de cinco horas a temperatura ambiente, quedando seca como polvo, mientras que sin peróxido hacen falta para el secado, aproximadamente 10-12 horas. Por aumen to de la cantidad en secante metálico, o del peróxido, puede ser ulteriormente acortado el tiempo de secado.

20.

25.

Es fácil conocer el secado descrito como reacción su perficial que ocurre bajo la influencia del oxígeno atmosféri- co. Pues, se ha podido comprobar que los revestimientos presen tan después del secado un aumento de peso y que, además, los vaciados conteniendo cobalto, ya no pueden ser llevados al se cado en una atmósfera de anhídrido carbónico, o sea, bajo ex- clusión de oxígeno atmosférico.

30.

2064882



b2

- Eteres polialilicos de los productos de condensación. formaldehido de aminotriacinas, particularmente de la melamina, resultan excelentemente compatibles con muchos fijadores y di solventes iguales para la preparación de masas de revestimiento. Se ha mostrado de modo sorprendente que la polimerizabilidad oxidativa y propiedad secante descritas de estos éteres alilicos, por regla general, quedan conservadas, asimismo, en las mezclas con fijadores y disolventes de esta índole. Las masas de revestimiento, preparadas a base de fijadores usuales, 10. bajo adición de tales éteres alilicos, dan revestimientos, o respectivamente, películas, cuyos dureza, brillo y, ocasionalmente, también solidez a la luz, están las más veces notablemente mejores que son revestimientos que son obtenidos sin adición de los éteres alilicos.
15. Merece particular interés la utilización simultánea de los éteres alilicos con fijadores que contienen aceite que, ya de suyo, responden a los secantes y que, por lo tanto, presentan propiedades de secar al aire. Con empleo de aceites secantes, como aceite de linaza, aceite de ricino deshidrogenado, 20. aceite de soja, aceite de madera, alquidorresinas, aceites estiolizados y similares, es aumentada la dureza final de los revestimientos producidos con los mismos, por la adición de los éteres alilicos; con aceites que en el secado al aire presentan adhesividad posterior, queda disminuída o suprimida esta adhesividad de las películas, por la adición de los éteres 25. alilicos. Estas películas presentan también mejoradas solideces al agua y disolventes.
30. Pero también con fijadores que no se secan, como los antes citados, de suyo, oxidativamente al aire o en el horno, sino por mera pérdida de disolvente, pueden lograrse por adi-

206488



ción de éteres alílicos de metilolaminotriacina mejoras de los revestimientos, o respectivamente películas, producidos con los mismos. Igualmente, con empleo de fijadores termoplásticos, como nitrocelulosa, acetilcelulosa, etilcelulosa, acetato de polivinilo, polivinilacetileno, poliestirelino, etc., es lograda en virtud de la adición de éter alílico una mejora de las propiedades de las películas producidas con los mismos, particularmente con respecto a dureza.

- 5.
10. Conforme a lo que queda expuesto arriba, comprende la presente invención, por consiguiente, no sólo masas de revestimiento que se secan al aire y en el horno, las cuales contienen como componente formando película éteres alílicos de la índole reseñada, sino también aquéllas, en las cuales el éter alílico ha sido utilizado como adición a otros fijadores usuales.
15. En el caso citado en último lugar, pueden variarse dentro de amplios límites las cantidades de la adición de los éteres alílicos, según las propiedades de los demás fijadores y de acuerdo con los requisitos que las masas de revestimientos deberán satisfacer. Las masas de revestimiento pueden contener,
20. desde luego, asimismo, adiciones que surten efecto modificador, como emolientes, pigmentos, o similares.

25. Para el presente invento entran en consideración productos de condensación-formaldehído conteniendo grupos de N-metilol, que pueden prepararse conforme a procedimientos conocidos, de aminotriacinas, conteniendo, por lo menos, 2 grupos-NH<sub>2</sub>, en los cuales, a lo menos dos de los grupos de metilol, están esterificados por un grupo alilo, o grupo metililo. Al efecto pueden utilizarse, en principio, todas las aminotriacinas que contienen, a lo menos, dos grupos NH<sub>2</sub>, en tanto que pueden ser
30. transpuestos con formaldehído en los metilolcompuestos respec

206488



- tivos y esterificados a continuación. Por razones económicas son recomendables los productos más fácilmente accesibles, como particularmente melamina, además N-fenilmelamina, benzoguanamina, acetoguanamina, formoguanamina, amelina, 2,4-diamino-6-cloro-1, 3,5-triacina, o similares. Para el técnico se sobreentiende y le es conocido que se pueden preparar según la determinación de las materias de partida, proporciones cuantitativas y condiciones de preparación, éteres alílicos con diferente contenido de alilo. También pueden utilizarse éteres mixtos que contienen, además de grupos de éter alílico, aún grupos de éter alquílico saturados y que son obtenibles de modo conocido, por ejemplo, mediante reesterificación parcial de éteres de metilolaminotriacina conteniendo grupos de éter alquílico saturados, con alcohol alílico, o metalílico. Tales productos tienen interés particularmente para lacas al fuego.
- 5.
- 10.
- 15.

Los éteres polialílicos pueden utilizarse, asimismo, en forma de productos que son obtenibles por polimerización de mezclas conteniendo éter polialílico y compuestos no saturados, polimerizables, como acetato de vinilo, estírol, aceites secantes, o similares, Masas de revestimiento, preparados con tales productos, suministran, por regla general, revestimientos y películas particularmente valiosos.

20.

Los éteres polialílicos de productos de condensación de formaldehído-aminotriacina, utilizables en el sentido del presente invento, generalmente, son productos muy estables; pueden conservarse a temperatura ambiente y con valores pH de más allá de 7, invariados durante un tiempo prolongado; solamente con adición de aceleradores, de preferencia secantes de cobalto, se presenta al aire a temperatura ambiente o, más rápidamente en el calor, transformación por polimerización en

25.

30.

20648826



películas infusibles, insolubles y duras.

5. Para revestimientos secantes al aire, se utiliza con ventaja productos ámpliamente alilados, mientras que para el secado al horno resultan bien apropiados, asimismo, productos menos ámpliamente alilados que en el calor endurecen rápidamente, probablemente debido a grupos de metilol, aún presentes.

10. Los revestimientos obtenidos sólo por secado al aire, a temperatura ambiente, o al horno, con éteres polialílicos mezclados con secante de cobalto, por regla general, son inodoros, claros como el agua e insolubles en disolventes orgánicos, hidreresistentes, sólidos a la luz y presentan elevadísimas durezas finales. Su tiempo de secado al aire (aproximadamente 10-48 horas puede ser considerablemente acortado, por ejemplo, a pocas horas si los productos de partida son prepólimerizados, por ejemplo, por soplado con aire a 150°, por lo cual es aumentada la viscosidad de los mismos. También una adición de catalizadores peróxídicos, aunque éstos por sí solos resulten poco eficaces, o ineficaces, puede acortar el tiempo de secado con presencia de, por ejemplo, secantes de cobalto, esencialmente, por ejemplo, a la mitad.

25. Los siguientes ejemplos dilucidarán la invención más detenidamente, sin restringir su alcance. En tanto que no se menciona lo contrario, significan las partes, partes en peso, y por cientos, porcentajes en peso. Los éteres alílicos empleados en los ejemplos pueden ser preparados con arreglo a procedimientos conocidos, por ejemplo, de la siguiente manera:

PRODUCTO I (Eter alílico de metilolmelamina).

30. 648 partes de hexametilolmelamina son bien agitadas a 25°C. durante una hora con 2.580 partes de alcohol alílico en el matraz agitador, con adición de aproximadamente 237 partes

206488 2

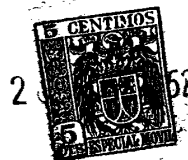


- de ácido clorhídrico a un aproximadamente 30 por ciento. Se seguidamente es neutralizado con sosa calc. (alrededor de 235 partes) a amarillo brillante - rojo anaranjado, después de lo cual se separa por filtración de la sal formada, lavando ésta
5. posteriormente con alcohol alílico. Entonces se separa el filtrado claro, bajo una presión de más o menos 400 mm. de columna de Hg, por destilación una mezcla de alcohol alílico y agua. Finalmente aún es deshidratado totalmente por calentamiento en baño de aceite a una temperatura interior de
10. aproximadamente 105° y bajo presión disminuida. El jarabe turbio es filtrado después de haber estado durante varias horas en reposo. Se obtiene 883 partes de un jarabe claro como el agua, que consiste de un alrededor de 100 por ciento de un éter alílico que contiene más o menos 5 grupos de éter alílico por mol. de melamina.
- 15.

PRODUCTO II. (éter alílico de metilolurea).

- En un matraz de tres golletes, provisto de agitador, termómetro y dispositivo de fraccionamiento, se introducen 300,25 partes de urea, 25,6 partes de alcohol alílico, 1000 partes de una solución al 30 por ciento de paraformaldehido en alcohol alílico, y aproximadamente 50 partes de dicloruro de etileno. El dicloruro de etileno sirve para la eliminación del agua en forma de una mezcla azeotrópica. Con el dispositivo de fraccionamiento está conectado un separador de agua conteniendo dicloruro de etileno. La mezcla reaccional es calentada a temperatura de reflujo, y mantenida a esta temperatura hasta que ya no se puede observar ninguna reacción ulterior. Los vapores condensados en el refrigerante son interceptados en el separador de agua, por lo que se va formando una capa acuosa y una capa inferior de disolvente. Se hace salir la
- 20.
- 25.
- 30.

206488



capa acuosa y retornar la capa de disolvente en el dispositivo de fraccionamiento. Al cabo de un calentamiento de alrededor de 1/2 hora se adiciona más o menos 3 partes de ácido fórmico y, seguidamente, se continúa calentando todavía aproximadamente

5. 2 1/2 horas, durante cuyo lapso son separados alrededor de 60% de agua, calculado sobre la cantidad de la urea. Después de quitar el separador, se separa por destilación el dicloruro de etileno, totalmente y el exceso de alcohol alílico lo más ampliamente posible. El producto obtenido es dos veces mezclado con
10. aproximadamente cada vez 1/3 de volumen de toluol, siendo separado por destilación ambas veces el toluol. El producto remanente es graduado entonces con una mezcla de toluol y butanol por partes iguales a un contenido seco de un 70 por ciento.

PRODUCTO III (éter alílico de metilolmelamina)

15. De modo análogo como con el producto II, es preparada bajo empleo de 252 partes de melamina, 390 partes de paraformaldehído y 871 partes de alcohol alílico, una solución, ajustada a un contenido seco de un 70 por ciento, de un éter alílico de metilolmelamina, que contiene aproximadamente tres grupos de éter alílico por mol de melamina.
- 20.

EJEMPLO 1

25. Cantidades de los Productos I, II y III, conteniendo cada una 10 g. de substancia seca, son mezcladas con 10 mg de cobalto (en forma del secante de naftenato) y diluidas con toluol a viscosidad derramable. Se efectúan vaciados sobre placas de cristal, dejándolos reposar a temperatura ambiente.

30. Los revestimientos con el producto I quedan en, aproximadamente, diez horas, secos como polvo, al cabo de 10-15 horas más están secados bien a fondo, resultando en unos cuantos días a prueba de rascado. Los revestimientos son claros

2064



como el agua, presentan buenos derrame y brillo y ya resultan bien resistentes contra la acción de agua y disolventes. Con secado prolongado aún son mejoradas estas propiedades; la dureza va subiendo a -en cifras redondas- 70 unidades Sward (en comparación con 100 unidades Sward para superficies de vidrio para espejos).

5.

Los revestimientos a base del producto III se secan en pocas horas al aire, sin quedar pegajosos. Al cabo de unos cuantos días quedan a prueba de rascado, presentando entonces propiedades similares a las de los revestimientos del producto I.

10.

Los revestimientos obtenidos con el producto II, si bien se secan rápidamente sin quedar pegajosos, no obstante, quedan blandos. Incluso después de un tiempo de secado de más de 10 días, todavía pueden ser rascados con la uña, ablandando bajo la presión del dedo caliente. Una gota de agua produce, en pocos segundos, un viraje blanquecino; al cabo de algunos minutos ha quedado el revestimiento hasta reblandecido totalmente, pudiendo ser removido con el dedo.

15.

20.

EJEMPLO 2.

El producto I es recogido con xilol y mezclado con un 0,4 por ciento de plomo, así como un 0,08 por ciento de cobalto (en forma de secante de naftenato). La masa de revestimiento obtenida suministra un revestimiento que queda dentro de -en cifras redondas- 10 horas seco como polvo, alcanzando en pocas semanas una dureza de lápiz de más allá de 9 H, y una dureza Sward de aproximadamente 70.

25.

Si se repite la prueba anterior bajo simultánea adición de un dos por ciento de peróxido de benzoilo (referido a la cantidad del producto I), se obtiene un derrame que está

30.

206488



seco como el polvo ya después de más o menos 5 horas, presentando después de algunas semanas una dureza de lápiz de, aproximadamente, 9 H, y una dureza Sward de aproximadamente 70.

Si se utiliza en el ejemplo anterior, referidos a la cantidad del producto I, un 0,1 por ciento de cobalto (en forma del secante de naftenato) y un 4 por ciento de peróxido de benzoilo, entonces resulta el derrame ya en 3 1/2 horas seco, como polvo, mientras que con el peróxido de benzoilo solo (por ejemplo 5%), no tiene lugar secado alguno.

10.

EJEMPLO 3.

Se preparan masas de revestimiento, cuya porción formando película consiste en un 30 por ciento del producto I y un 70 por ciento de substancia seca de un fijador secante, usual, y que contienen, referidos al contenido total de materias formando película, un 0,2 por ciento de plomo y un 0,04 por ciento de cobalto (en forma del secante de naftenato). El fijador secante es disuelto en un disolvente adecuado. Luego son adicionados producto I y secante, siendo graduado mediante el disolvente a viscosidad de derrame. Las masas de revestimiento, así obtenidos, son vertidas sobre cristal y se observa el secado a aproximadamente 20°C. y con un aproximadamente 85 por ciento de humedad relativa. Las durezas Sward y la resistencia frente a disolventes, son determinadas después de más o menos 1 1/2 a 3 meses. Estas observaciones dan como resultado con respecto al empleo de los siguientes fijadores secantes el aspecto siguiente:

25.

a) aceite de linaza para laca: La película queda seca como polvo en aproximadamente 4 horas, a prueba de rascado con la uña al cabo de unos cuantos días, presentando una dureza final de 23 unidades Sward; queda clara también con prolongada

30.

206488



como polvo en aproximadamente 4 horas, a prueba de rascado, con la uña, al cabo de unos cuantos días, presentando una dureza final de 23 unidades Sward; queda clara también como prolongada inmersión en agua.

5. En comparación, suministra el aceite de linaza para laca solo (sin adición de producto I) y secante, un revestimiento que presenta pegajosidad posterior, incluso después de un secado durante semanas al aire, estando blando y que, al ser sumergido en agua, pierde el brillo al cabo de pocos minutos; su dureza final importa, aproximadamente, 13 unidades Sward.

10. b) Aceite de ricino deshidrogenado: El revestimiento ya está seco como polvo después de alrededor de 2 1/2 horas, presenta más o menos las mismas propiedades que el revestimiento análogo a base de aceite de linaza para laca, y una dureza final de aproximadamente 19 unidades Sward.

15. Un revestimiento, producido sin empleo simultáneo de producto I, a base de aceite de ricino deshidrogenado, presenta propiedades similares que el revestimiento análogo a base del aceite de linaza para laca solo; presenta una dureza final de solamente más o menos 7 unidades Sward.

20. c).- Alquidorresina secante al aire, conocida bajo la denominación comercial "Moxal 2225": El revestimiento es tá bien seco después de 24 horas, al cabo de un par de días duro a prueba de rascado por uña, resistente al agua y a disolventes y presenta una dureza final de más o menos 30 unidades Sward. Sin empleo de secante no se presenta secado.

25. d).- Aceite modificado con estírol bajo denominación comercial "Cycopol 101-2". El revestimiento presenta, esencialmente, las propiedades del obtenido según c); su dureza fina
- 30.

206488



importa aproximadamente 53 unidades Sward.

EJEMPLO 4.

Del mismo modo como en el ejemplo 3 son preparadas masas de revestimiento conteniendo secante, a base de

5. a) 50% de acetato de polivinilo y 50% de producto I
  - b) 50% de poliestirol y 50% de producto I
  - c) 50% de nitrocelulosa y 50% de producto I
  - d) 2 partes de un formal de polivinilo, conocido bajo la denominación comercial "Formvar", y 1 parte de producto I.
10. Revestimientos producidos sobre vidrio con estas masas de revestimiento, presentan las siguientes propiedades:
- a) El revestimiento se convierte, por secado, ya después de 10 - 15 horas en una película con una dureza a prueba de rascado con uña.
15. En cambio, un revestimiento producido sin adición de secante, queda pegajoso, incluso después de un secado al aire durante semanas.
- b) El revestimiento se seca de modo similar como el producto bajo a), alcanzando una dureza final de aproximadamente 33 unidades Sward.
20. c) La masa derramada se seca a 120°C. en 20 minutos, formando un revestimiento claro como el agua, a prueba de rascado con uña, muy tenaz y muy resistente contra disolventes, cuya dureza final importa 61 unidades Sward.
25. d) Esta masa de revestimiento suministra un revestimiento que presenta después de un secado de 10 - 15 horas a temperatura ambiente una tenacidad extraordinaria y una dureza de aproximadamente 68 unidades Sward.

30. Con respecto a velocidad de secado y durezas finales son obtenidos resultados similares como bajo a) y b), si se so



6488

mete una mezcla de 50% de acetato de vinilo monómero, o respectivamente, estírol, y 50% de producto I de modo, de suyo conocido, por ejemplo, mediante peróxido de benzóilo, a la polimerización, adicionando secante al producto obtenido.

5. Los revestimientos y películas producidos con el mismo presentan, además, una solidez mejorada a los disolventes.

La invención, dentro de su esencialidad, puede llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse empleando los medios, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

#### N O T A

15. 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 74.252, depositada el día 28 de noviembre de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento que se seca por vía oxidativa, caracterizado por la aplicación de un producto de condensación-formaldehído presentando grupos de N-metilol, de una aminotriacina conteniendo, a lo menos, dos grupos - NH<sub>2</sub>, en el cual, por lo menos, dos de los grupos de metilol, están eterificados por un
25. grupo alilo, y un secante metálico.

206488



- 2ª.- Procedimiento según la anterior reivindicación, para la obtención de una masa de revestimiento que se seca a temperatura ambiente, al aire, y en el horno, caracterizada porque contiene como secante metálico, se emplea un secante de un metal del grupo de hierro del sistema periódico.
5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizada porque, como secante metálico, se emplea un secante de cobalto.
- 4ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la aminotriacina es melamina.
10. 5ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento, caracterizada porque el éter alílico del producto de condensación-formaldehído de la aminotriacina, es empleado en forma de un producto que es obtenible por polimerización de una mezcla que contiene el éter alílico y un compuesto no saturado, polimerizable.
15. 6ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento, según la reivindicación 1-5ª, caracterizado porque se emplea un fijador adicional que forma película.
20. 7ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizada porque, como fijador adicional formando película, entra en consideración un aceite secante.
25. 8ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento, según la reivindicación 1-7, caracterizado porque, adicionalmente, se emplea aún un peróxido.
- 9ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento, según las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque, adicionalmente, se emplea aún pigmento.
- 30.



206403<sup>20</sup>

10ª.- Procedimiento para la obtención de una masa de revestimiento que se seca por vía oxidativa.

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

Madrid, a 26 de noviembre de 1952.-

P.a.

JAIMÉ BERN

D. P.