

22 ABR 1958

P.- 16.226

"TR-2802
Rehecha II



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años.

237904

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, entidad nortea-
mericana, establecida en 1144 East Market Street, Akron, Summit,
Ohio, Estados Unidos de América, por
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UN COPOLIESTER LINEAL
ORDENADO AL AZAR".

Este invento se refiere a poliésteres de condensación li-
neal y más en particular a copoliésteres de condensación lineal.

Un objeto del invento es proporcionar copoliésteres que
puedan transformarse en películas y recubrimientos de excepcional
5 claridad. Otro objeto es proporcionar películas auto-sustenta-
bles de sobresaliente tenacidad, resistencia al impacto y re-
sistencia al desgarro. Otro de los objetos es proporcionar co-
poliésteres que puedan transformarse en fibras que tengan exce-
lentes propiedades. Otro de los objetos es proporcionar copoli-
10 ésteres que tengan excelentes características de solubilidad.
Otro objeto es proporcionar copoliésteres que posean caracte-
rísticas eléctricas sobresalientes. Otro de los objetos es pro-
porcionar copoliésteres que puedan convertirse en productos mal-



deados, transparentes y tenaces. Otro de los objetos es proporcionar copoliésteres que tengan una notable resistencia al desgaste por abrasión. Otro objeto es proporcionar copoliésteres que posean una combinación conveniente de propiedades que no tienen los copoliésteres en general. Otros objetos y ventajas del invento se harán evidentes al avanzar la descripción.

Un superpoliéster lineal que se ha desarrollado en escala comercial es el tereftalato de etileno polímero. Este material tiene muchas propiedades excelentes, aunque tiene también ciertas limitaciones. Tiene una tendencia pronunciada a cristalizar con un grado elevado de cristalinidad y tiene una rápida velocidad de cristalización. Esto hace difícil obtenerlo en forma amorfa, siendo más difícil la producción de película que de fibra y encontrándose una especial dificultad con productos relativamente gruesos o macizos. Esto afecta también al tratamiento de la resina, incluso cuando hayan de prepararse productos cristalinos. Los productos orientados de tereftalato de etileno polímero, como por ejemplo fibras y películas, tienen un grado elevado de cristalinidad y rigidez y aunque esto es conveniente para algunas aplicaciones, es perjudicial para otras, por ejemplo cuando se desea envolver un artículo en una película o tela y contraer la película o tela por calefacción produciendo una envoltura uniforme perfectamente ajustada. El tereftalato de etileno polímero es también muy insoluble en la mayoría de los disolventes, especialmente en los de valor práctico comercialmente, y, por tanto, no se presta fácilmente para ser utilizado en solución para recubrimientos en solución, por inmersión y similares.

Se han realizado ya anteriormente esfuerzos para superar las particulares desventajas del tereftalato de etileno median-

237904



te la preparación de copoliésteres específicos.

De los copoliésteres específicos preparados anteriormente, el tereftalato-isoftalato de etileno ha presentado propiedades sobresalientes. Los copoliésteres de tereftalato-isoftalato de etileno se describen en la patente inglesa nº 766.290. Los copoliésteres del presente invento son incluso mejores que el isoftalato-tereftalato de etileno en importantes aspectos, por ejemplo en tenacidad, punto de reblandecimiento, estabilidad al calor, poder dieléctrico y solubilidad.

Mediante el presente invento se ha descubierto un nuevo tipo específico de copoliéster con propiedades específicas y con una combinación de propiedades que hacen a estos copoliésteres mejores para algunos fines y, además, de utilidad en determinadas aplicaciones para las que no son apropiados otros copoliésteres.

Los copoliésteres de este invento son copoliésteres lineales, con disposición al azar, de elevado peso molecular, de ácido tereftálico, etilenglicol y 2,2 bis[4-(β -hidroxietoxi)fenil]propano. Los copoliésteres pueden prepararse mediante una reacción de transesterificación y condensación entre el tereftalato de bis- β -hidroxietilo y 2,2-bis[4-(β -hidroxietoxi)fenil]propano.

Los materiales de partida tereftalato de bis- β -hidroxietilo y 2,2-bis[4(β -hidroxietoxi)fenil]propano se preparan fácilmente de acuerdo con los métodos conocidos. Si el tereftalato de bis- β -hidroxietilo se preparara por reacción del etilenglicol con el tereftalato de dimetilo, separándose alcohol metílico, uno de los métodos conocidos, puede eliminarse algo de glicol produciendo, por condensación, algo de tereftalato de etileno polímero inferior. Estos polímeros inferiores

237904



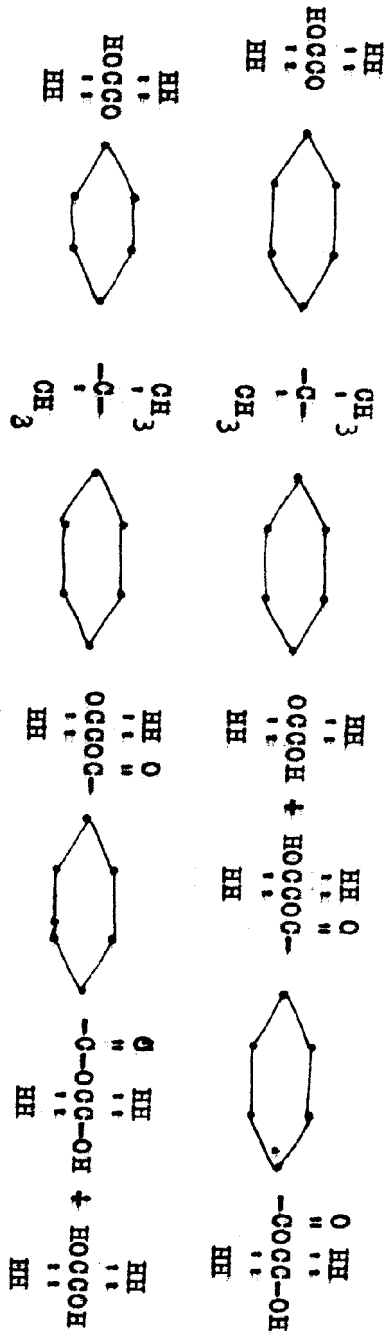
o mezclas de los mismos con tereftalato de bis- β -hidroxietilo pueden utilizarse en lugar de tereftalato de bis- β -hidroxietilo puro monómero.

5 El mecanismo de formación de los copolimeros del invento pueden representarse como sigue:

Un mol de 2,2-bis [4(β -hidroxietoxi)fenil] propano puede hacerse reaccionar con un mol de tereftalato de bis- β -hidroxietilo, eliminándose glicol etilénico como sigue:



237904





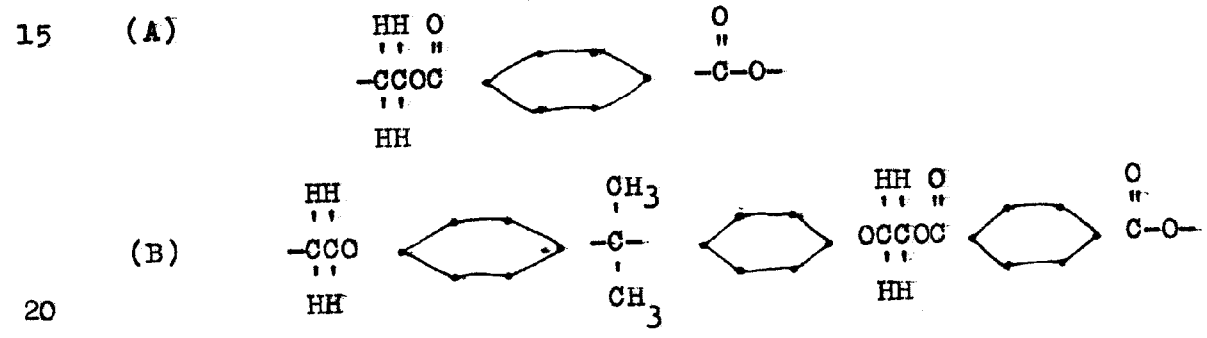
237904

El tereftalato resultante puede hacerse reaccionar a continuación con otro mol de 2,2-bis[4-(β-hidroxi)fenil]propano o, alternativamente, con otro mol de tereftalato de bis(β-hidroxi)etilo).

5 Asimismo, según se indicó anteriormente, el tereftalato de bis(β-hidroxi)etilo se condensa consigo mismo para formar tereftalato de etileno polimero. Este puede reaccionar con 2,2-bis[4-(β-hidroxi)fenil]propano o los productos de reacción indicados anteriormente.

10 Al avanzar la condensación, puede tener lugar la transesterificación entre las moléculas de polimero.

Como resultados de estas reacciones complejas, se forman copolímeros que contienen, en una disposición al azar, las siguientes unidades que se repiten:



La proporción de estas unidades que se repiten en el copoliéster se controla por la proporción de tereftalato de bis(β-hidroxi)etilo y 2,2-bis[4-(β-hidroxi)fenil]propano empleados, es decir, por la cantidad de 2,2-bis[4-(β-hidroxi)fenil]propano empleado para sustituir al etilenglicol en el tereftalato de bis(β-hidroxi)etilo. Así, si se desea preparar un copoliéster que contenga 60% de unidades (A) y 40% de unidades (B) se utilizan 40 moles por ciento de 2,2-bis[4-(β-hidroxi)fenil]propano, referido al tereftalato de bis(β-hidroxi)etilo), esto es, 40 moles de 2,2-bis[4-(β-hidroxi)fenil]



1952

237904

propano reaccionarian con 100 moles de tereftalato de bis(β -hidroxietilo). Por conveniencia, los copoliésteres del invento pueden designarse por E/BT, representando la E restos de etileno, la B hace referencia a restos de 2,2-bis [4-(β -hidroxietoxi) fenil] propano y la T hace referencia a restos del ácido tereftálico. Así el copoliéster anterior se identificará como 60/40 E/BT. Análogamente, un copoliéster que tenga 80% de unidades (A) y 20% unidades (B) se designa como 80/20 E/BT.

Los copoliésteres del invento son los que contienen de 90 a 30% de unidades (A) y, por consiguiente, de 10 a 70% de unidades (B), esto es, de 90/10 E/BT a 30/70 E/BT. Los polimeros 90/10 E/BT y 85/15 E/BT cristalizan fácilmente pero a una velocidad tal que pueden obtenerse fácilmente en estado amorfo enfriando la resina fundida, caliente. Los copoliésteres 80/20, 75/25 y 70/30 cristalizan con dificultad creciente. Las composiciones desde 60/40 E/BT a 30/70 E/BT no han sido, todavía, cristalizadas y parece que son no cristalizables.

Las composiciones que contienen 20% o menos de tereftalato de etileno, unidades (A), cristalizan produciendo materiales que tienen los siguientes puntos de fusión representativos:

<u>Composición E/BT</u>	<u>Punto de fusión</u>
20/80	82-86°C
5/95	87-89°C
0/100	92,5 - 93,5°C

Los copolimeros del invento pueden prepararse por el siguiente procedimiento representativo:

Se prepara tereftalato de bis- β -hidroxietilo introduciendo una mezcla fundida de 6.800 g de tereftalato de dimetilo y 5.000 g de etilenglicol de primera calidad (15% de exceso) en un matraz de 12 litros provisto de camisa calefactora, columna de fraccio-



1958

237904

namiento, tubo de entrada de nitrógeno y agitador. Se añaden ca-
talizadores de transesterificación (0,03% de acetato de cinc y
0,0051% de acetato de manganeso, referido al peso de tereftala-
to de dimetilo) a una temperatura de 140° C. La temperatura se
5 eleva lentamente y se hace burbujear a través del producto fun-
dido una corriente lenta de nitrógeno para ayudar a arrastrar
el metanol desprendido. La columna se enfria con aire comprimido
y se ajustan las condiciones de tal manera que la temperatura
en la cabeza de la columna permanezca por debajo de 70° C. A me-
10 dida que se desprende metanol, la temperatura del calderín ascien-
de lentamente hasta que alcanza 200° C, en cuyo momento se redu-
ce el suministro de calor para mantener la temperatura constante.
La reacción es prácticamente completa una vez que la temperatura
del calderín se ha mantenido a 200°C durante unos 45 minutos.

15 Cantidades pesadas del tereftalato del glicol así prepara-
do y 2,2-bis [4-(β -hidroxietoxi) fenil] propano, en total 3.600
g. se añaden fundidas a un matraz de 5 litros, ajustándose las
proporciones de los dos materiales para preparar copoliésteres
específicos que tengan diversas proporciones de unidades (A) y
20 (B), según se definieron anteriormente, utilizándose el 2,2-bis [4-(β -hidroxietoxi)fenil] propano en una cantidad de 10 a 70 mo-
les por 100 moles de tereftalato de bis- β -hidroxietilo para pre-
parar polímeros desde 90/10 E/BT a 30/70 E/BT. Así, para un polímero
60/40 E/BT, se utilizan 2.459 g del tereftalato del glicol y 1.141
25 g de 2,2-bis [4-(β hidroxietoxi)fenil] propano. El reactor se eva-
cua y se llena, es decir, se vuelve a la presión atmosférica con
nitrógeno de calidad. La mezcla fundida se carga entonces a través
de un embudo cónico largo provisto de una rejilla de malla fina
de acero inoxidable en un reactor cilíndrico de fondo redondo de
30 unos 25 cm de alto y que tenga un diámetro inferior de unos 15 cm,

237904



provisto de un agitador del tipo de rascado de las paredes bien ajustado a estas. En el embudo de carga se coloca un catalizador de polimerización, titanato de etilenglicol (preparado, por ejemplo, de acuerdo con el ejemplo 1 de la solicitud simultánea, Serial Nº 596.419, presentada el 9 de Julio de 1956 por A. Piirma) en la cantidad de 0,0022% en peso referida al peso combinado de tereftalato de glicol y de 2,2-bis[4-(β-hidroxietoxi)fenil]propano, por debajo de la rejilla, de forma que pasará al reactor por medio de la carga fundida. La velocidad del agitador se fija a unas 100 rpm, se suministra calor y la presión se reduce lentamente. La presión mínima como (0,5 mm de mercurio) y la temperatura máxima (275-280°C) se alcanzan aproximadamente en 1,5 horas. Al aumentar la viscosidad de la mezcla, la velocidad de agitación se reduce hasta obtener una velocidad de unas 40 rpm. El polímero se descarga del reactor cuando alcanza una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,65 a 0,70.

En general, las condiciones y técnicas empleadas son análogas a las que se emplean en la fabricación de otros superpoliésteres de condensación lineales. Así, según se indicó anteriormente, es conveniente realizar las reacciones de transesterificación y condensación en presencia de catalizadores apropiados con objeto de asegurar un grado satisfactorio de reacción en un tiempo razonable. Son bien conocidos diversos ejemplos de catalizadores de transesterificación y condensación para utilizar en reacciones semejantes.

Las velocidades del agitador indicadas en el ejemplo aclaratorio no son críticas, y el tipo y grado de agitación dependerá del aparato que se emplee en particular.

Con objeto de obtener buenas propiedades físicas, los copoliésteres deben tener un peso molecular elevado, esto es,



237904

deben tener una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4 y de preferencia de 0,5. En la práctica ordinaria la viscosidad intrínseca se hallará entre 0,5 y 0,8.

El término "viscosidad intrínseca", representado por el símbolo $[\eta]$ se utiliza aquí como una medida del grado de polimerización del copoliéster. Se define mediante la ecuación de Billmeyer como sigue:

$$[\eta] = \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{c} + \frac{\eta_{sp}}{c}$$

en la que η_r es la viscosidad de la solución diluida en el disolvente mixto 60/40 fenol/tetracloroetano del copoliéster dividida por la viscosidad del propio disolvente mixto 60/40 fenol tetracloroetano en las mismas condiciones que la solución de copoliéster; $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, en donde η_r se ha definido anteriormente; y c es la concentración del copoliéster en gramos por 100 cm³ de solución.

Los copoliésteres de este invento tienen viscosidades en estado fundido extraordinariamente elevadas en relación con sus viscosidades intrínsecas. Tienen también puntos de reblandecimiento relativamente elevados en comparación con otros copoliésteres afines. Así, en ensayos comparativos, los copoliésteres representativos del presente invento tienen puntos de reblandecimiento unos 12,15°C por encima de los copoliésteres de terftalato-isoftalato de etileno de composición comparable.- Los copoliésteres del invento tienen buena flexibilidad a bajas temperaturas. Poseen excelente resistencia al desgaste por abrasión. Por ejemplo, en el ensayo de abrasión del U.S. Bureau of Standards, en el que la muestra normal tiene un índice de 100 y cualquier cosa por encima de 100 se considera como muy buena, un copolímero 20/80 E/BT tuvo un índice de abrasión de 331,5 y desgarró el papel de lija. Los copoliésteres del invento tie-



237904

nen también muy buena estabilidad al calor, siendo la estabilidad al calor mejor que la del tereftalato-isoftalato de etileno polimero. Las películas auto-sustentadas preparadas a partir de copoliésteres del invento son tenaces y tienen una elevada resistencia al desgarre y resistencia a la ruptura por impacto. Los copoliésteres del invento tienen propiedades dieléctricas excepcionalmente buenas. Así, una película de 60/40 E/BT, amorfa, sin orientar, obtenida por extrusión, de un espesor de 0,25 mm tenía un poder dieléctrico de unos 3.000 volt. por 0,025 mm. (Ensayos con películas de E/BT de composición variable han indicado poder dieléctrico bueno en los intervalos de composición de 90/10 E/BT a 30/70 E/BT. Una película comparable de tereftalato-isoftalato de etileno 60/40 de unos 0,18 mm de espesor tenía un poder dieléctrico de aproximadamente 500 volts. por 0,025 mm. (Los valores para las películas más delgadas son mayores en general que para películas mas gruesas). Una película cristalina, orientada, de tereftalato de etileno polimero de unos 0,2-0,23 mm de espesor tenía un valor de 1500 volts. por 0,025 mm (En general, las películas cristalinas, orientadas, tienen poder dieléctrico superior a las películas amorfas, sin orientar, de la misma composición). Una película de resina vinílica comercial de unos 0,25 mm de espesor, utilizada como cinta aislante tenía un poder dieléctrico de unos 1200 volts por 0,025 mm. Los productos del invento tienen también otras propiedades sobresalientes y útiles.

Las películas se obtienen a partir de los copoliésteres del invento mediante técnicas análogas a las empleadas con otros polímeros de condensación lineales, como los poliésteres. Así, por ejemplo, pueden obtenerse películas por extrusión del polimero fundido o por colada de la película a partir de una



237904

solución del copoliéster. Las películas así preparadas pueden orientarse en una o más direcciones mediante un "estirado en frío".

Para algunas aplicaciones, es conveniente someter la película a una orientación biaxial o plana, por ejemplo, mediante un alargamiento de la película en dos direcciones perpendiculares una a otra. Pueden obtenerse películas amorfas muy útiles, que pueden estar orientadas o sin orientar según se desee a partir de copoliésteres en todo el margen de composiciones desde 90/10 E/BT a 30/70 E/BT. Cuando se emplean composiciones que cristalizan para películas amorfas, las películas fundidas sometidas a la extrusión deben enfriarse para evitar la cristalización. Si se emplean composiciones en el intervalo no cristalizabile, no es necesario el enfriamiento. El último es especialmente conveniente para algunas aplicaciones, puesto que no cristalizará al emplearlo, incluso aunque se exponga al calor. Las películas amorfas sin orientar se obtendrán generalmente a partir de copoliésteres en el intervalo de 70/30 E/BT a 30/70 E/BT. El intervalo preferido es de 70/30 E/BT a 50/50 E/BT. Para algunas aplicaciones es conveniente elaborar la película a partir de copoliésteres cristalizables. La capacidad de cristalización es esencial cuando las películas hayan de ser orientadas y "termo-estabilizadas". Tales películas se preparan de copoliésteres en el intervalo de 90/10 E/BT a 70/30 E/BT, siendo el intervalo preferido de 85/15 E/BT a 75/25 E/BT.

Las películas de este invento tienen una resistencia al desgarrar y resistencia al impacto mas elevada que las películas de tereftalato-isoftalato de etileno polímero y poseen el tacto de las películas plastificadas en contraste con el tacto rígido de las películas de tereftalato-isoftalato de etileno o celofan. Tienen buena flexibilidad a bajas temperaturas.

237904

22



Pueden obtenerse fibras de toda la gama de copoliésteres y, si se desea, pueden orientarse por medio del "estirado en frío". En las fibras, es conveniente en general que tengan estructura cristalina y, por lo tanto, las fibras preferidas se obtienen a partir de copoliésteres en el intervalo de 90/10 E/BT a 70/30 E/BT y más en particular de 90/10 E/BT a 85/15 E/BT. Las fibras pueden prepararse por extrusión en estado fundido con los aparatos y los métodos empleados para la obtención de fibras de otros polímeros de condensación lineal. Cuando se emplean polímeros cristalizables, las fibras estiradas en frío pueden hacerse "termoestables" si se desea.

Todos los copoliésteres del invento son mucho más solubles que el tereftalato de etileno polímero y los materiales preferidos para el trabajo en solución son más solubles y sus soluciones tienen una "vida de almacén" mejor que los copoliésteres de tereftalato-isoftalato de etileno de composición comparable. Las composiciones de 50/50 E/BT a 30/70 E/BT tienen una solubilidad mejor que aquellas que tienen un contenido mayor de unidades de tereftalato de etileno y el intervalo que más se prefiere para el trabajo en solución es de 40/50 E/BT a 30/70 E/BT. Pueden utilizarse diferentes disolventes orgánicos. Son ejemplos representativos la ciclohexanona, dioxano, tetrahidrofurano, o-diclorobenceno, dicloruro de etileno y tricloroetano. También pueden utilizarse disolventes mixtos, como por ejemplo una mezcla de dioxano y tolueno.

Entre otras aplicaciones para las que son de utilidad los copoliésteres del invento se hallan los recubrimientos protectores para madera, metal, plásticos, etc.; recubrimientos que pueden cerrarse por el calor para lámina de aluminio, papel, celofán, película de tereftalato de etileno polímero, etc.; reves-



1957

237904

timientos eléctricos para herramientas, alambres, instrumentos,
 ✓ condensadores, etc.; bases para tinta; películas soporte para
 cinta sensible a la presión, cinta magnética o cinta eléctrica;
 película de laminado para el de diversos materiales laminares
 5 como por ejemplo de madera, papel, vidrio, etc.; y artículos
 moldeados por inyección y compresión.

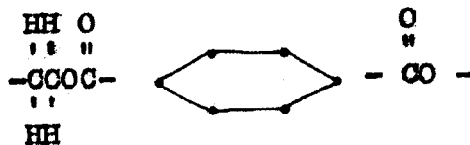
Aunque se han presentado determinadas formas representa-
 tivas de realización y detalles con objeto de aclarar el inven-
 to, será evidente para los prácticos en la materia que pueden
 10 realizarse diversos cambios y modificaciones en ellas sin salir-
 se del espíritu y límites del invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Es-
 tados Unidos de América el 21 de Junio de 1.957, bajo el número
 667.269 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente
 15 Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
 20 para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por
 VEINTE años, son los siguientes:

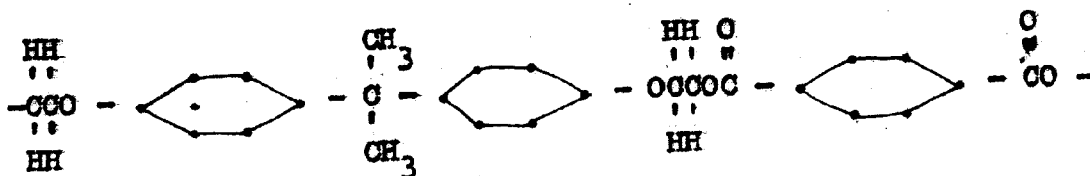
1a.- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoli-
 ester lineal ordenado al azar caracterizadas porque dicho copo-
 liéster está compuesto de 90 a 30% de unidades que tienen la fór-
 25 mula estructural.



y respectivamente de 10 a 70% de unidades que tienen la fórmula
 30 estructural

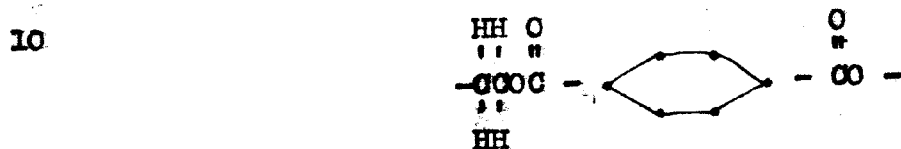
237904

22

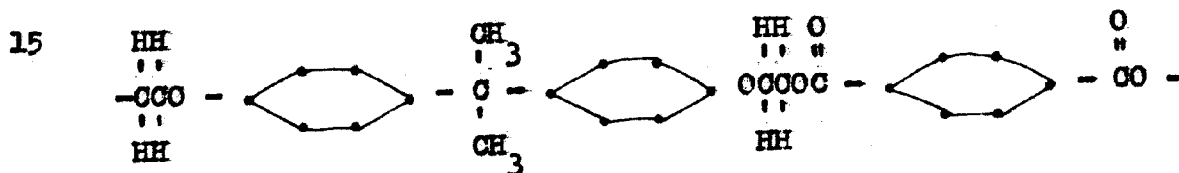


5 teniendo dicho copoliéster una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4.

29.- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliéster lineal ordenado al azar caracterizado porque dicho copoliéster está compuesto de 90 a 70% de unidades que tienen la fórmula estructural

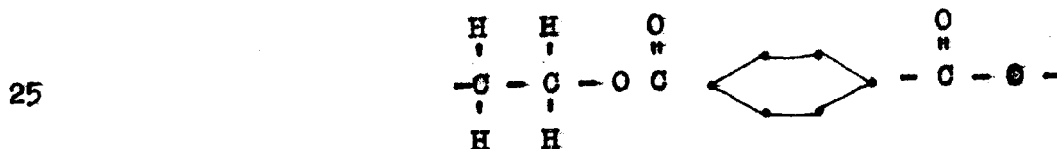


y respectivamente de 10 a 30% de unidades que tienen la fórmula estructural



teniendo dicho copoliéster una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4.

20 32.- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliéster lineal ordenado al azar caracterizadas porque dicho copoliéster está compuesto de 60 a 30% de unidades que tienen la fórmula estructural.

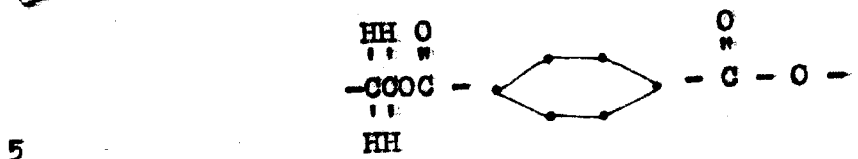


y respectivamente de 40 a 70% de unidades que tengan la fórmula estructural

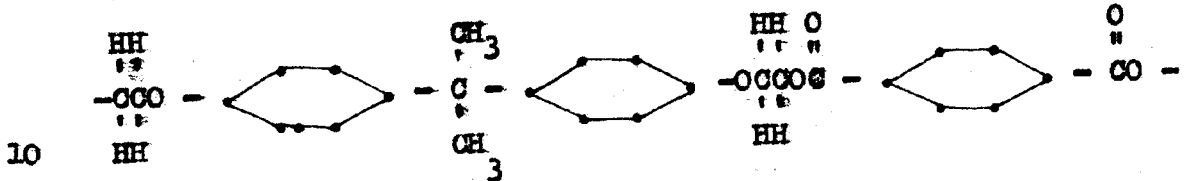


237904

copoliester está compuesto de 70 a 50% de unidades que tengan la fórmula estructural



y respectivamente de 30 a 50% de unidades que tengan la fórmula estructural



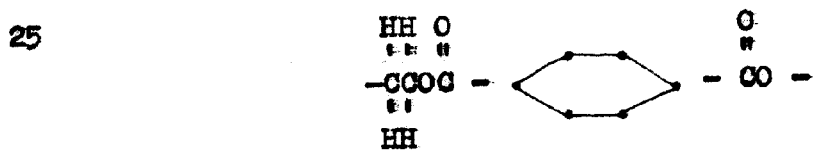
teniendo dicho copoliester una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4 y siendo fabricado en forma de una película amorfa sin orientar.

9a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la película está orientada.

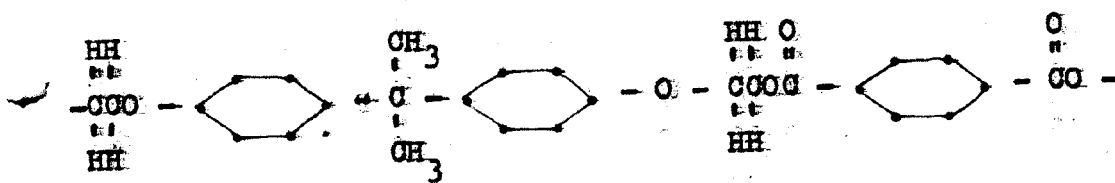
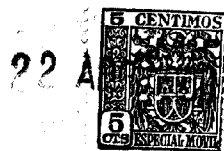
10a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la película está orientada biaxialmente.

11a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales el copoliester se fabrica en forma de una cristalina orientada biaxialmente.

12a.- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliester lineal, ordenado al azar, caracterizadas porque dicho copoliester está compuesto de 85 a 75% de unidades que tienen la fórmula estructural.



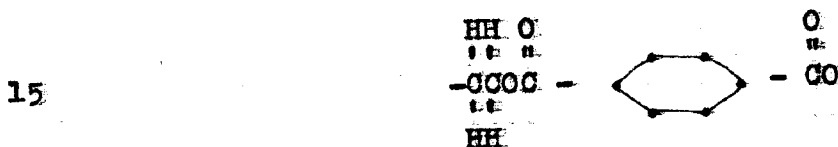
y respectivamente de 15 a 25% de unidades que tienen la fórmula estructural



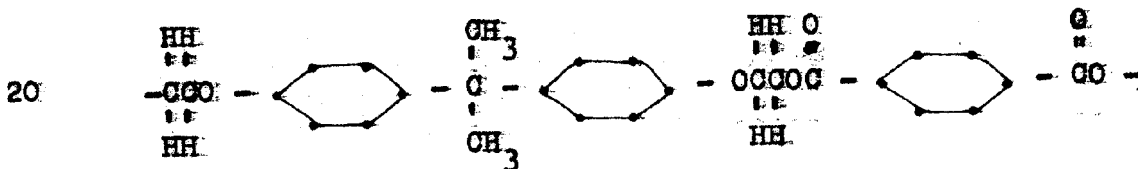
5 teniendo dicho copoliéster una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4 y estando fabricado en forma de una película cristalina orientada biaxialmente.

13.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, según las cuales el copoliéster se fabrica en forma de una fibra cristalina orientada.

10 14.- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliéster lineal ordenado al azar caracterizadas porque dicho copoliéster está compuesto de 90 a 85% de unidades que tengan la fórmula estructural

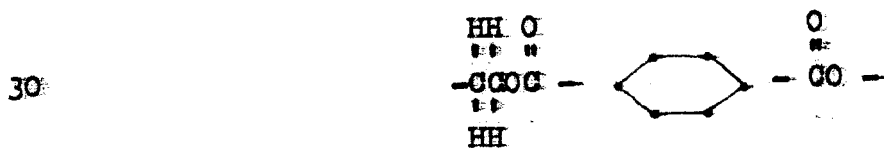


15 y respectivamente de 10 a 15% de unidades que tengan la fórmula estructural



20 teniendo dicho copoliéster una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4 y estando fabricado en forma de una fibra cristalina horientada.

25 15.- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliéster lineal ordenado al azar caracterizadas porque dicho copoliéster está compuesto de 50 a 30% de unidades que tienen la fórmula estructural

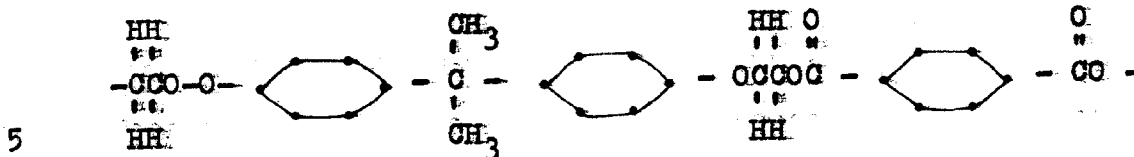


22 ABR.



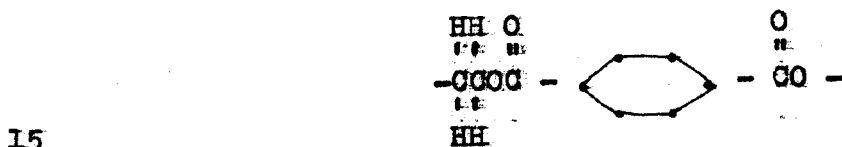
237904

y respectivamente de 50 a 70% de unidades que tienen la fórmula estructural

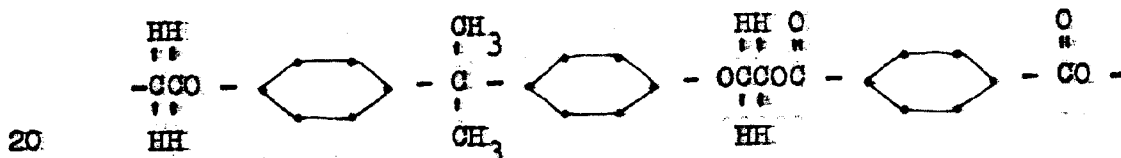


teniendo dicho copoliéster una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4 y estando en forma de una solución en un disolvente orgánico.

10 16^a.-- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliéster lineal ordenado al azar caracterizadas porque dicho copoliéster está compuesto de 40 a 30% de unidades que tengan la fórmula estructural



y respectivamente de 60 a 70% de unidades que tengan la fórmula estructural



teniendo dicho copoliéster una viscosidad intrínseca por lo menos de 0,4 y estando en forma de una solución en un disolvente orgánico.

25 17^a.-- Mejoras introducidas en la fabricación de un copoliéster lineal ordenado al azar.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

22 ABR



237904

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid,

22 ABR. 1958
P. A.

Alfonso de Elizaburu
Per. P. A.

MEM/