



28 F



240413

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ETER INSATURADO DE UN PRODUCTO DE CONDENSACION DE AMINOTRIAZINFORMALDEHIDO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un éter insaturado de un producto de condensación de aminotriazinformaldehido.

- La preparación de productos de condensación de aminotriazinformaldehido eterificados con alcohol alílico es conocida. También son conocidas las masas secantes por oxidación que contienen dichos productos de condensación eterificados con alcohol alílico y asimismo un secante metálico. Sin embargo, los productos de condensación eterificados con alcohol alílico tienen la desventaja de ser a menudo bastante incom-
- 5.
- 10.



240413

patibles con los aceites secantes o las resinas alquídicas oleosas. Además, las desfavorables propiedades fisiológicas del alcohol alílico pueden actuar muy desventajosamente durante la fabricación del éter aminotriazinmetilolalílico.

5. Se ha descubierto ahora que estos inconvenientes no se presentan, o sólo se presentan en un grado extremadamente insignificante, si en lugar de alcohol alílico se emplea 2-buten-1-ol.

10. El objeto del invento que exponemos es un procedimiento para la preparación de un éter no saturado de un producto de condensación de aminotriazinformaldehído, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que un producto de condensación de formaldehído, endurecible, de una aminotriazina que contiene por lo menos 2 grupos amino y el cual  
15. contiene a su vez por cada grupo amino de la aminotriazina un grupo metilol por lo menos o un grupo metilol eterificado con un alcohol alifático saturado de 1-4 átomos de C, se hace reaccionar en presencia de un ácido y de preferencia a temperatura inferiores a 50°C con cantidades tales de 2-buten-  
20. -1-ol, que en el éter que se origine exista por lo menos un grupo de éter de butenilo por cada aminogruppo de la aminotriazina. Para mejor conveniencia se neutraliza aquí la mezcla reaccionante, se la filtra, y del filtrado se extrae bajo presión reducida agua así como 2-buten-1-ol excelente.

25. La eterificación se efectúa de manera sencilla en presencia de ácido clorhídrico concentrado, mediante larga agitación (1 o 2 horas por ejemplo) de los dos componentes a la temperatura ambiente. A continuación, después de efectuada la neutralización, se libra al producto de reacción,  
30. en el vacío del agua y del 2-buten-1-ol excedente.



240413

- En calidad de productos de condensación de formaldehído, endurecibles, de aminotriazinas que contengan por lo menos 2 grupos  $NH_2$  y apropiados para la eterificación con 2-buten-1-ol, deben tenerse en cuenta los que contienen por
5. cada grupo amino de la aminotriazina por lo menos un grupo metilol libre, o un grupo metilol eterificado con un alcohol de bajo peso molecular, como el metanol, y los que además de dichos grupos metilol poseen aún grupos metilol eterificados con otros alcoholes. En esto hay que entender por aminotri-
10. zinas que contienen por lo menos 2 grupos  $NH_2$  todas las que, en principio, transforman el formaldehído en las combinaciones de metilol correspondientes y a continuación se dejan eterificar, como por ejemplo la N-fenilmelamina, la benzoguanamina, la adipoguanamina, la acetoguanamina, la formoguanamina, la
15. ammelina, la 2.4-diamino-6-cloro-1.3.5-triazina y, sobre todo, la melamina.

- Los éteres logrados en conformidad con este invento se presentan como jarabes transparentes y límpidos. Poseen la valiosa propiedad de desplegar una fuerte capacidad de po-
20. limerización a la temperatura ambiente en presencia de combinaciones de cobalto, como por ejemplo naftenato de cobalto o 2-etil-hexanato de cobalto, y de dar por ejemplo recubrimientos que se secan al aire, que ya al cabo de pocas horas están secos hasta polvo y son resistentes a la presión, así
25. como, a lo más tardar al cabo de algunos días, resistentes al raspado y ampliamente insolubles en los disolventes y en el agua. Esta conducta está en contradicción con la de los productos de condensación de aminotriazina y formaldehído eterificados con un isómero del 2-buten-1-ol, por ejemplo con
30. 3-buten-1-ol o 3-buten-2-ol, los cuales en general no presen-



240413

tan, o por lo menos no en forma prácticamente utilizable, propiedades de secarse al aire.

- 5. Por calentamiento, por ejemplo a 80° durante 1 hora, este proceso de secado se puede acelerar muchísimo. Mientras que a la temperatura ambiente muy pocos secantes metálicos pueden considerarse como bien utilizables (además de los secantes de cobalto, también, por ejemplo, los secantes de hierro y de níquel, los últimos de los cuales sin embargo requieren tiempos de secado más prolongados), a temperatura elevada pueden emplearse también otros secantes metálicos conocidos, es especial secantes de cromo, de aluminio, de calcio o de zinc.

- 10. La adición de peróxidos, en particular de peróxidos orgánicos, como el peróxido de benzoilo, el peróxido di-terc-butílico, el peróxido de laurilo o el hidroxiciclohexilhidroperóxido, puede acelerar todavía más el secado. Elevando la cantidad de secante metálico o de peróxido puede otra vez más abreviarse el período de secado.

- 15. La presencia simultánea de secantes metálicos y catalizadores peróxidos puede producir, en particular a temperatura elevada, además de la reacción de superficie descrita antes una polimerización en el interior de la masa.

- 20. Los éteres de butenilo que de acuerdo con el invento que exponemos se derivan de los productos de condensación formaldehídicos de las aminotriazinas, en particular de la melamina, tienen una excelente compatibilidad con muchos de los fijadores y disolventes usados en la preparación de masa y soluciones de resina sintética. Su capacidad de polimerización oxidativa y sus propiedades de secado se conservan en general también en las mezclas con dichos fijadores y disol-



240413

- ventes. La adición de tales éteres de butenilo a, por ejemplo, masas de recubrimiento preparadas a base de fijadores usuales, da recubrimientos o películas cuya dureza y cuyo brillo son por lo general mejores que en los recubrimientos que se obtienen sin adición de éter de butenilo; con frecuencia puede comprobarse también una mejor solidez a la luz del color de los recubrimientos. También masas conocidas de colar, prensar, laminar, espatular, impregnar, enmasillar, pegar y similares, pueden mejorarse de la misma manera con la contribución del éter de butenilo. Los productos fabricados a base de ellas presentan por lo general mayor dureza superficial, resistencia a la abrasión, mejor resistencia al agua, los disolventes y los agentes químicos que los productos obtenidos sin adición de éter de butenilo.
5. Los éteres de butenilo pueden también agregarse con ventaja a los fijadores derivados de aceites que se secan al aire, que ya de por sí manifiéstanse como secadores y que por consiguiente poseen propiedades de secarse al aire, como por ejemplo el aceite de linaza, el aceite de ricino deshidratado, el aceite de soja, el aceite de madera y además las resinas alquídicas o los aceites estirolizados. Pero también en la nitrocelulosa, la acetilcelulosa, la etilcelulosa, el acetato de polivinilo, el acetaleno de polivinilo, el polistireno y otras materias termoplásticas similares, cuyas soluciones no se secan por sí solas oxidativamente al aire o en la estufa, con las anteriormente citadas substancias fijadoras derivadas de aceites que se secan al aire, sino por simple pérdida de disolvente, pueden lograrse mejoras, en particular respecto a la dureza y la insolubilidad de los recubrimientos, o las películas producidos con dichas materias,
- 10.
- 15.
- 20.
25. +
- 30.



240413

agregando los éteres de butenilo a que se refiere este invento. Por último, en combinación con tales éteres de butenilo pueden emplearse también otros compuestos polimerizables con peróxidos, como el estírol, el éster de vinilo, el éster acrílico, el nitrilo de acrílo y poliésteres alfa, beta no saturados.

5. La cantidad de éter de butenilo que debe agregarse a tales masas depende de las propiedades de las demás materias y de los requerimientos que se formulan a las masas, y puede variarse dentro de amplios límites. Se comprende sin más que dichas mezclas pueden contener también disolventes y (o) aditivos de acción modificadora, como plastificantes, cargas de relleno orgánicas e inorgánicas o pigmentos.

10. Los éteres de butenilo que cabe obtener en virtud de este procedimiento que exponemos pueden ser modificados por reacción con alcoholes monovalentes o plurivalentes, como etilenglicol, alcohol estearílico, alcohol miricílico, alcohol linoleico y glicerina incompletamente esterificada o esterificada, como por ejemplo sus éteres fraccionarios con alcoholes grasos superiores o ésteres fraccionarios con ácidos grasos superiores, o con combinaciones que contienen grupos carboxilo, como ácidos resínicos y ácidos grasos saturados o no saturados. Los éteres mixtos o éteres esterificados que de esa manera se originan sirven para los mismos fines que los éteres de butenilo sin modificar y en determinados casos se aplican con ventaja en lugar de los últimos.

15. Para recubrimientos que han de secarse al aire a la temperatura ambiente, hallan ventajoso empleo productos que estén ampliamente esterificados con 2-buten-1-ol, mientras que para el secado en estufa se prestan los productos poco

20. 25. 30.



28 F

240413

eterificados que se endurecen rápidamente con el calor.

Los recubrimientos, películas y productos similares obtenidos solamente por secado al aire a la temperatura ambiente o en la estufa a base de éteres de butenilo tratados

- 5. con secante de cobalto, son por lo general inodoros, limpios, insolubles en los disolventes orgánicos, resistentes al agua, fijos a la luz y presentan durezas finales muy elevadas. El período de su secado al aire puede abreviarse considerablemente si se polimerizan previamente los productos iniciales,
- 10. por ejemplo mediante insuflación de aire a 150°, con lo cual aumenta su viscosidad. También la adición de catalizadores peróxidos, por más que éstos resulten solos poco eficaces, puede abreviar considerablemente el período de secado en presencia, por ejemplo, de secante de cobalto.

- 15. Los ejemplos que se dan a continuación están destinados a aclarar más detalladamente el invento sin por eso limitar su extensión. En tanto no se indique otra cosa, las partes señaladas en ellos significan "partes en peso", y los porcentajes, "porcentajes en peso".

20. E J E M P L O 1.

Se agitan bien durante 1 hora a 25°C en un matraz agitador 324 partes de hexametilmelamina con 1290 partes de 2-buten-1-ol, agregando 119 partes de una solución de ácido clorhídrico al 36% aproximadamente. A continuación se neutraliza al amarillo brillante - rojo anaranjado con carbonato sódico calcinado (unas 118 partes), se separa por filtración la sal formada y se lava ésta con 2-buten-1-ol. Del filtrado claro se separa ahora por destilación, bajo una presión de aproximadamente 400 mm de columna de Hg, una mezcla de 2-buten-1-

- 30. -ol y agua. Por último se deshidrata completamente por calen-



240413

tamiento en baño de aceite a una temperatura interna de unos 105°C y bajo presión reducida. El jarabe turbio se filtra en frío después de haberlo dejado reposar varios horas. Se obtienen 535 partes de un jarabe límpido que consta casi al 100% de un éter de butenilo que contiene aproximadamente 4,9 grupos de éter de butenilo por mol de melamina.

- 5.
- 10 g de este éter de butenilo se tratan con 10 mg de Co (en forma de secante de naftenato) y se diluyen con toluol hasta viscosidad de colada. Se vierte la masa sobre placas de vidrio y se la deja reposar a la temperatura ambiente. En unas 15 horas está el recubrimiento seco hasta polvo, al cabo de 2 o 3 días está bien seco y al cabo de una semana aproximadamente resulta sólido al raspado. Es límpido, corre bien, tiene buen brillo y muestra buena resistencia a la acción del agua y de los disolventes. Estas propiedades mejoran todavía más con el secado más prolongado.
- 10.
- 15.

Si a la mezcla antes indicada se agregan todavía 400 mg de peróxido de benzoilo, el recubrimiento se seca hasta polvo en más breve tiempo, mientras que con peróxido de benzoilo sólo no ocurre secado.

- 20.
- Si se trata consecutivamente el éter de butenilo obtenido manteniéndolo en vacío de unos 400 mm de columna de Hg a 130-150°C durante algunas horas, aumenta la viscosidad, con desprendimiento de algo de agua y 2-buten-1-ol, tras lo cual se obtiene un producto cuya viscosidad ha aumentado de 500 cP. aproximadamente a 10'000 cP. y que posee unos 4,3 enlaces dobles por mol de aminotriazina. Después de agregar naftenato de cobalto y verter sobre placas de cristal, se obtienen recubrimientos que al cabo de 2 1/2 horas están secos hasta polvo y al cabo de unas 16 horas son resistentes al raspa-
- 25.
- 30.



28

do.

EJEMPLO 2.

- Se disuelven, con calentamiento, 93,5 partes de benzoguanamina en 187 partes de una solución acuosa de formaldehído al 36,8% cuyo valor pH se ha titulado a 8,5. Se calienta la solución durante 15 minutos a 90°C y luego se la vierte sobre una chapa y se la seca con corriente de aire a la temperatura ambiente. A las 145 partes de la tetrametilol-benzoguanamina seca que así se obtienen se agregan 800 partes de 2-buten-1-ol y 59 partes de ácido clorhídrico concentrado y acuoso y se agita la mezcla durante 1 1/2 horas a una temperatura de 25°C. Después de neutralizar con carbonato sódico, se separa por filtración el cloruro de sodio precipitado, se lava con 2-buten-1-ol y se separa por destilación bajo presión reducida el agua y el 2-buten-1-ol excedente del filtrado. Se obtienen 217 partes de un jarabe transparente que presenta aproximadamente 2,7 grupos de éter de butenilo por mol de benzoguanamina.

- El producto de reacción se trata consecutivamente en vacío a 130-150°C, con lo que aumenta la viscosidad. Si, como se describe en el Ejemplo 1, se somete al secado al aire una muestra con adición de 0,2% de cobalto, en una capa de unas 20 micras de espesor, al cabo de 4 1/2 horas se obtienen a la temperatura ambiente recubrimientos secos hasta polvo.

EJEMPLO 3.

Se calientan a 150°C en vacío de unos 300 mm de columna de mercurio 52 partes del éter de butenilo descrito en el primer párrafo del Ejemplo 1 con 9,15 partes de ácido graso de soja y se lleva al término finalmente la esterificación en



240473

pleno vacío de la trompa de agua, aproximadamente 12-20 mm de columna de mercurio, en el transcurso de unas 5 horas. La viscosidad de este éster de soja del éter metilolmelaminbutenílico es de unos 5000 cp; la toma de bromo es de unos 1200 mg/g, correspondientes aproximadamente a 4 enlaces doble por mol de melamina. El producto, desecado con 0,2% de Co, seca hasta polvo a la temperatura ambiente en unas 2 1/2 horas y al cabo de 16 horas está desaglutinado.

E J E M P L O 4.

10. Con empleo de 75 partes de una resina alquídica que se seca al aire, obtenida por transesterificación del aceite de linaza con ácido ftálico y glicerina (60% de aceite de linaza y 40% de ftalato) que se encuentra en el comercio con la marca "Moxal 22 25", y 25 partes del éter metilolmelaminbutenílico citado en el párrafo primero del Ejemplo 1 o del éter metilolmelaminbutenílico esterificado con ácido graso de soja que se describe en el Ejemplo 3, se sintetiza una laca que se seca al aire y se la compara con la laca de resina alquídica pura. Como secante se emplea una mezcla de 0,2% Pb y 0,1% Co
15. en forma de naftenato; se diluyen las lacas con disolventes hasta viscosidad de colada y se aplican sobre placas de vidrio planas, en tal forma que resulte una capa de un espesor final de 20 micras. Al cabo de 16 horas de secado se averigua su aumento de dureza por el procedimiento ordinario, con el esclerómetro de Sward. Se obtienen los siguientes resultados
- 20.
- 25.



28 F

26413

Nº del ensayo	Composición de laca		Dureza en unidades Sward (100 = vidrio) al cabo de			
	Resina alquídica	Eter de butenilo	16 horas	2 días	6 días	14 días
a)	100%	-	15,7	16,0	19,3	15,0
b)	75%	25% de éter metilolmelaminbutenílico	18,6	24,7	27,6	26,5
c)	75%	25% de éter metilolmelaminbutenílico esterificado con ácido graso de soja	15,1	20,2	23,6	23,0

Resulta evidente que ambos éteres de butenilo mejoran notablemente la dureza de la resina alquídica empleada.

#### E J E M P L O 5.

5. En un matraz con agitador y refrigerador descendente se hacen reaccionar durante 4-5 horas a temperatura interior creciente de 70-90° 39 partes de un éter de metilmelamina que contiene aproximadamente 5,2 mol de metoxilo, con 72 partes de 2-buten-1-ol de punto de ebullición 114-116°C y 0,25 volúmenes de ácido hipofosforoso al 60%. En destilación lenta se produce la transesterificación, con desprendimiento del metanol. Se obtienen unas 5 partes de destilado compuesto en su mayor parte de metanol. Se titula el residuo con NaOH a pH = 8,5. A continuación se separa el exceso de butenol por destilación a 70-85°C en vacío débil (350 a 120 mm de columna de mercurio) durante una hora aproximadamente y en buen vacío de 15 mm de columna de mercurio durante media hora; el exceso de butenol es de unas 63 partes, con lo que se obtiene un residuo de 50,8 partes. Los últimos restos de butenol se eli-
- 10.
- 15.

28 F



240413

minan en baño de aceite a 110° de temperatura interna con 15 mm de columna de mercurio. Se obtienen 50,4 partes de una resina ligeramente turbia, que en la titulación con bromo absorbe 973 mg Br/g, lo que corresponde aproximadamente a 2,5 moles de butenol por mol de éter de butenol-melamina. El producto se seca a la temperatura ambiente con adición de 0,1% de Co en 15 a 20 horas, dando una película dura y transparente, con lo que se produce un aumento de peso de 9% aproximadamente, calculado a base del peso inicial de la película.

10. EJEMPLO 6.

En un matraz con refrigerador descendente se hacen reaccionar a 15 mm de columna de mercurio y temperatura interior creciente de 50 a 90°C 85 partes del éter de butenolmelamina preparado según el Ejemplo 1, con 15 partes de alcohol graso linoleico y participación de 0,25 volúmenes de ácido hipofosforoso al 60%. Se obtienen 7,7 partes de un destilado compuesto principalmente de butenol y un residuo de 88,4 partes. Queda una resina transparente, de color amarillo claro, de unos 1000 cP de viscosidad. Este residuo se seca con 0,1% de Co en unas 13 a 18 horas, dando una película dura y transparente, con lo que se produce un aumento de 9% aproximadamente en el peso de la película.

15. EJEMPLO 7.

En un matraz con refrigerador descendente se calientan durante 1 horas a 1 1/2 horas a la presión atmosférica y con temperatura creciente de 85 a 130°C 75 partes de éter de butenol-melamina como en el Ejemplo 1, con 25 partes de diglicérido linoleico y 0,25 volúmenes de ácido hipofosforoso (al 60%). Se destila al principio poco. Luego se lleva a término la reacción a cerca de 130° y con 300 a 350 mm de columna de mer-

25.  
30.

240413<sup>28</sup>

curio, con lo que en 30 minutos pasan unas 6 partes de butenol. Queda una resina transparente de color amarillo, en cantidad de 93,2 partes. Con adición de 0,1% de Co, una película de unas 10 micras de espesor se seca en el curso de unas 16 horas, dando una película elástica, dura y transparente, al paso que se produce un aumento de peso de 11 1/2% aproximadamente con relación a la cantidad de resina empleada en la película.

#### E J E M P L O 8.

10. Se disuelven por calentamiento al reflujo durante 15 minutos a 85-90° 27,6 partes de adipoguanamina (tetrametilen-bis-6,6'-2,4-diamino-1,3,5-triazina) (1/10 mol) con 90 volúmenes de formaldehído acuoso (40 volúmenes %) que previamente se ha titulado a pH = 9,0 (12/10 mol) y luego se vierten para cristalización sobre una chapa. Al cabo de algunas
15. horas la masa ha cristalizado en forma blancuzca; se la desmenuza y se la seca durante 4 días. Se obtienen 55 partes del compuesto de metilol, que contiene aproximadamente un 15% de formaldehído libre, por un contenido total de formaldehído de 43%.
20. Se remueven durante unas 5/4 horas en un matraz con 5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado 26,0 partes del compuesto de metilol obtenido en el párrafo anterior de la adipoguanamina, con 150 volúmenes de butenol de punto de ebullición 114-116°C, manteniendo la temperatura interna a unos
25. 25°C. La solución, que al principio es transparente, se vuelve al final turbia y blancuzca. Se la neutraliza entonces con 7 partes de sosa y 0,5 volúmenes de NaOH concentrado, se filtra hasta transparencia y se separa por destilación a 40-60° de temperatura interior y 50-15 mm de columna de mercurio, en el
30. curso de hora y media, el exceso de butenol. Se obtiene un



28 F

240413

residuo de 24,5 partes de un jarabe turbio muy viscoso que, filtrado en caliente por el nuche, da un jarabe transparente de unos 15'000 cP. El producto tiene una absorción de bromo de 1080 mg de Br por g aproximadamente, lo que corresponde más o menos a 4,5 grupos de butenol por mol de éter de butenol-adipoguanamina (= 2,25 grupos de butenol por resto de amino-triazina).

5.

Con adición de 0,1% de Co, el producto se seca al aire en el curso de 12 a 16 horas, con un aumento de peso de 7% y dando una película dura y transparente.

10.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.

= . =



240413

## N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núms. 43.305 del 1 de marzo de 1957 y 55.155 de 27 de Enero de 1.958, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de un éter no saturado de un producto de condensación de aminotriazina y formaldehído, caracterizado por el hecho de que un producto de condensación de formaldehído, endurecible, de una aminotriazina que contiene por lo menos dos grupos amino y el cual contiene a su vez por cada grupo amino de la aminotriazina un grupo metilol por lo menos, o un grupo metilol eterificado con un alcohol alifático saturado de 1-4 átomos de C, se hace reaccionar en presencia de un ácido, y de preferencia a temperaturas inferiores a 50°C, con cantidades tales de 2-buten-1-ol, que en el éter que se origina existe por lo menos un grupo de éter de butenilo por cada aminogruppo de la aminotriazina.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de neutralizar y filtrar a continuación la mezcla reaccionante y eliminar del filtrado, bajo presión reducida, el agua y el 2-buten-1-ol excedente.
15. 3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el producto de condensación de aminotriazina y formaldehído es un producto de condensación de la melamina.
20. 4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el producto de condensación de aminotriazina y formaldehído es un producto de condensación de la melamina.
25. 4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el producto de condensación de aminotriazina y formaldehído es un producto de condensación de la melamina.

240413<sup>28</sup>



ciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el producto de condensación de aminotriazina y formaldehido es un producto de condensación de la benzoguanamina.

5. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se adiciona un secante metálico, particularmente de un metal del grupo ferroso del sistema periódico, y en particular un secante de cobalto.

6. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se adiciona un peróxido.

10. 7. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se adiciona además combinaciones derivadas de aceites secantes al aire.

15. 8. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se incorpora además sustancias termoplásticas.

9. Procedimiento para la preparación de un éter insaturado de un producto de condensación de aminotriazinformaldehido.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una de sus caras.

Madrid, a 28 de Febrero de 1.958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES