



258967

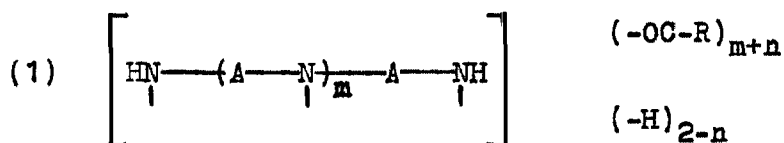
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES APROPIADAS PARA SUAVIZAR MATERIAS TEXTILES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se puede proporcionar un tacto suave a los materiales textiles de una manera ventajosa, tratando los materiales textiles con dispersiones acuosas de polialquilenpoliaminas altamente aciladas con radicales de ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular más elevado, particularmente de compuestos de fórmula





258967

en la que representan

A un radical alquileno de bajo peso molecular,
R un radical hidrocarburo alifático de peso molecular más elevado, y

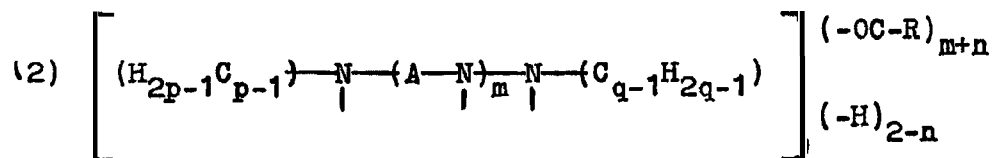
5. m y n números enteros, importando
m a lo sumo 3, y
n a lo sumo 2, y a cuyo efecto está presente, por lo menos parcialmente un compuesto de esta fórmula, cuyo valor n es igual a 2.
10. El presente procedimiento es apropiado para los materiales textiles más diversos. Como ejemplos se citan:
Fibras naturales de origen animal, como la lana o la seda,
fibras naturales de origen vegetal, particularmente las fibras celulósicas, como el algodón o el lino,
fibras semisintéticas, por ejemplo tales a base de éteres celulósicos o ésteres celulósicos, como nitrato celulósico o acetato celulósico, a cuyo efecto ha de mencionarse particularmente el triacetato de celulosa, fibras totalmente sintéticas, vg. fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliuretano, fibras poliamídicas a base de épsilon-caprolactamo o de ácido adípico y hexametilendiamina, fibras de poliésteres, particularmente las de poliglicoléster tereftálico.
25. Desde luego entran en consideración asimismo las fibras a base de polimerizados mixtos, o condensados mixtos, así como mezclas fibrosas, por ejemplo las a base de fibras naturales y sintéticas, como mezclas de lana y poliamida, lana y poliacrilonitrilo, o lana y poliésteres. Los materiales fibrosos pueden estar presentes en cualquier fase de elaboración,
30. por ejemplo como material a granel, madeja, hilo, tejido o gé-



258967

nero de punto.

5. Aquí han de entenderse por polialquilenpoliaminas que están aciladas con radicales de ácidos carboxílicos de peso molecular más elevado, los acilderivados de dialquilentriaminas, trialquilentetraminas, y poliaminas superiores, cuyos átomos de nitrógeno llevan ampliamente grupos acilo. Por lo menos en una porción esencial, por ejemplo por lo menos en un 20%, deben estar contenidos en estos acilcompuestos todos los átomos de nitrógeno acilables presentes, grupos acilo, y,
10. por consiguiente, ya no deben estar presentes ningunos átomos de nitrógeno básicos. Átomos de nitrógeno individuales, particularmente los en posición final, pueden contener aún también en vez de los grupos acilo, o preferentemente además de éstos, grupos alkilo.
15. Así, los acilcompuestos a utilizar según la invención pueden corresponder por ejemplo a la fórmula general



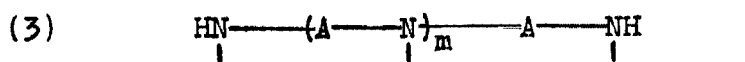
en la que significan

- A un radical alquileno de bajo peso molecular,
 R un radical hidrocarburo alifático de peso molecular más elevado, y

20. m, n, p y q números enteros, siendo
- m a lo sumo 3, y
- n a lo sumo 2, y a cuyo efecto está presente, por lo menos parcialmente, un compuesto de esta fórmula, cuyo valor n es igual a 2.
- 25.



Son preferidos los compuestos de fórmula (1). Estos contienen radicales de polialquilenpoliamina de composición

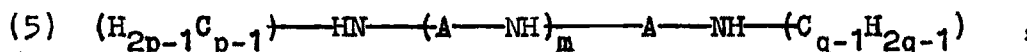
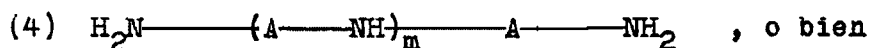


en la que significan

- A un radical alquileno de bajo peso molecular, por ejemplo un radical propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-) o, preferiblemente un radical etileno (-CH₂-CH₂-), y
 m un número entero por valor de a lo sumo 3.

De acuerdo con ello los compuestos de fórmula (1) son derivados de dialquilentriaminas (m = 1), trialquilentetraminas (m = 2), o de tetraalquilenpentaminas (m = 3).

Los acilcompuestos de fórmulas (1) y (2) pueden ser preparados, partiendo de las aminas correspondientes de fórmulas



en las que A, m, p y q tienen la significación indicada, mediante transposición con ácidos carboxílicos de fórmula



en la que R significa un radical alifático de peso molecular más elevado. Ventajosamente son utilizados al efecto ácidos grasos saturados de peso molecular más elevado de fórmula



- en la que r significa un número par por valor de 12 a 20, o sea por ejemplo ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico o ácido behénico. No es necesario de modo alguno acilar las poliaminas homogéneamente, pudiendo muy bien ser utilizadas para la acilación mezclas de ácidos grasos de peso molecular más elevado, por ejemplo mezclas de diversos ácidos grasos de fórmula (7) que pueden contener también todavía una cierta cantidad de ácidos no saturados, como ácido oleico. (En este sentido se debe entender asimismo las fórmulas (1) y (2); es decir en una molécula de estos compuestos no hace falta que estén presentes no más que radicales -OC-R iguales). Así entra en consideración para la acilación entre otros el llamado ácido esteárico técnico, un producto que consiste principalmente en ácido esteárico, conteniendo aún ulteriores ácidos grasos de peso molecular elevado, particularmente ácido palmítico y también algo de ácido oleico, y cuyo peso molecular medio es de aproximadamente 270.

- Con la finalidad de lograr la acilación amplia necesaria, por regla general es necesario calentar las poliaminas juntamente con los ácidos carboxílicos durante un tiempo prolongado a temperaturas altas. Convenientemente se hace subir la temperatura paulatinamente, por ejemplo de modo que la mezcla reaccional, primero, es mantenida durante varias horas a temperaturas de alrededor de 140 a 170° y, seguidamente, igualmente durante varias horas, a temperaturas de 200 a 250°. Incluso, si se selecciona la proporción cuantitativa entre poliamina y ácido de tal manera que para cada átomo de nitró-



258337

- geno básico es disponible una molécula de ácido (o sean por ejemplo 3 moles de ácido esteárico por 1 mol de dietilentriamina, o un exceso reducido en ácido esteárico más allá de los 3 moles), no es obtenida tampoco bajo las condiciones enérgicas indicadas con regularidad ninguna poliamina acilada uniformemente por completo, sino una mezcla que, aparte de amina acilada completamente, por ejemplo triacil-dietilentriamina, o tetraacetil-trietilentetramina, contiene todavía una cantidad digna de mencionar de sal amínica, formada a base de amina no completamente acilada y, por consiguiente, aún básica, y ácido carboxílico.
- 5.
- 10.

- Los acilcompuestos, así obtenibles, a utilizar según el invento, por regla general presentan un punto de fusión de encima de 100° y una consistencia similar a cera dura. La preparación de dispersiones finas, homogéneas y estables de estos compuestos en agua, como se necesitan en el presente procedimiento, no se logra sin más. Se recomienda aplicar para esta finalidad dispersantes no ionógenos, a cuyo efecto entran en cuenta particularmente compuestos de poliglicol.
- 15.
- 20.

- También se puede utilizar mezclas de tales dispersantes no ionógenos. Así se logra buenos resultados, por ejemplo, utilizando, por una parte, un producto de acumulación de unos 60 a 100 moles de óxido de etileno a un alcohol de peso molecular más alto, como alcohol oleílico, o una amina grasa de peso molecular más alto, como oleílamina y adicionalmente un producto de acumulación de unos 150 a 250 moles de óxido de
- 25.
- 30.

258967



etileno a alcoholes alicíclicos de peso molecular más alto, o aminas, como alcohol hidroabietílico, o hidroabietilamina.

- Como sea que los acilcompuestos que sirven para la preparación de las dispersiones acuosas por regla general funden más allá de 100° , aunque esta preparación es facilitada o incluso sólo posibilitada, si los acilcompuestos pueden ser transformados en estado líquido en la necesaria distribución fina en agua, es recomendable proveer antes del dispersado los acilaminocompuestos con tales adiciones que producen el efecto de que el punto de fusión es rebajado a temperaturas debajo de 100° . De esta manera se hace posible la dispersión de los acilcompuestos en agua en estado líquido, por lo menos, si se opera con agua tibia o caliente. Para rebajar el punto de fusión son apropiados ante todo disolventes orgánicos inertes con alto punto de ebullición, como por ejemplo xilenos o mezclas de xilenos, decahidronaftalina, clorobenceno, diclorobencenos, cloruro de bencilo, tricloroetileno, monoetiléter de glicol o monoetiléter de diglicol.
5.
10.
15.

- Las dispersiones a utilizar en el presente procedimiento pueden contener aun sustancias ulteriores, por ejemplo bases que contienen nitrógeno, como amoníaco, ácidos grasos de peso molecular más alto como el ácido esteárico, o bien las sales correspondientes. Como particularmente valiosa se muestra la presencia de dispersantes anionactivos, y como tales se menciona particularmente productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos con formaldehído.
20.
25.

- Las cantidades de las sustancias contenidas en las dispersiones pueden oscilar dentro de amplios límites. Es claro que, abstracción hecha del agua, ha de estar presente en estas dispersiones la sustancia activa propiamente dicha, o sea el acilcompuesto en cantidad preponderante.
- 30.



258967

Las sustancias que rebajan el punto de fusión han de ser utilizadas en cantidad más bien menor, pero ventajosamente aún en el mismo orden de magnitud. Se utiliza por ejemplo por

- 100 partes de acilcompuesto 20 a 100 partes de una sustancia de esta naturaleza. De los dispersantes no ionógenos y, eventualmente anionactivos, pueden aplicarse por ejemplo cantidades de 5 a 60% referidas a la cantidad del acilcompuesto. Si las dispersiones están destinadas para el tratamiento de fibras al triacetato o de poliésteres, deben contener, además de dispersantes no ionógenos, asimismo, por lo menos un dispersante anionactivo, y precisamente en una cantidad de 0,5 a 10% referida a la cantidad de los acilcompuestos presentes.

En la preparación de las dispersiones se procede por ejemplo del modo siguiente:

15. Se amasa una masa fundida que contiene los acilcompuestos, la sustancia rebajadora del punto de fusión y, eventualmente, aún ulteriores sustancias como ácido graso libre, y cuya temperatura es de a lo sumo de aproximadamente 100°, en una solución acuosa caliente que contiene el o los dispersantes
20. no ionógenos, así como eventuales ulteriores sustancias disueltas, por ejemplo el dispersante anionactivo, a cuyo efecto se cuida -por ejemplo mediante un mecanismo agitador con alto número de revoluciones- de un mezclado rápido y a fondo. El dispersante anionactivo, en caso deseado, puede ser añadido también posteriormente. Mediante la adición de agua convenientemente aun en caliente, puede ser ajustada la dispersión a una determinada intensidad.

25. Las dispersiones así obtenidas presentan una buena estabilidad, pudiendo ser diluidas con agua fría, o por lo menos
30. caliente, a la intensidad de baño deseada. Con estos baños pue-



den ser tratados entonces los materiales textiles de modo usual, de por sí conocido. Según el material fibroso puede ser conveniente operar a temperatura más baja o más alta.

- Así por ejemplo pueden ser tratadas la lana o las fibras poliamídicas a 20 - 30°, el algodón a 20 - 40°, fibras de poliacrilonitrilo y al triacetato de celulosa a 30 - 60° y las fibras de poliésteres ventajosamente a 90 - 100°. Estas temperaturas, no obstante han de ser consideradas sólo como indicaciones a título de ejemplo, pudiendo ser logrados eventualmente también a otras temperaturas los mismos buenos resultados. La cantidad es seleccionada por ejemplo de tal modo que se adiciona a las proporciones de baño usuales de 1:20 hasta 1:40 tanto de la dispersión (concentrada) que el baño contenga aproximadamente 0,1 hasta 2% (referido al peso del material fibroso) en acilcompuestos. Por regla general es recomendable la adición de un ácido, particularmente de ácido fórmico. El tratamiento, particularmente cuando tenga lugar a temperatura baja, no ha de ser interrumpido demasiado rápidamente debiendo durar por ejemplo de 15 minutos a 2 horas. Con ello tiene lugar una fijación de los acilcompuestos en el material fibroso y se comunica a éste un tacto suave bueno y duradero.
5.
10.
15.
20.

En los ejemplos siguientes, si no se observa lo contrario, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas, como en la descripción anterior, en grados Celsius.

25.

E J E M P L O 1.

A. La preparación de los acilcompuestos.

103 partes (1 mol) de dietilentriamina y 810 partes (3 moles) de ácido esteárico técnico del peso molecular 270

30.



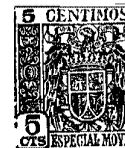
258867

- son calentadas bajo agitación en atmósfera de nitrógeno paulatinamente a $140 - 145^{\circ}$. Una vez alcanzada esta temperatura la masa fundida produce aún sólo poca espuma. Al cabo de 3 horas ulteriores se calienta a $160 - 165^{\circ}$ y se mantiene durante 4 1/2 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento son obtenidas aproximadamente 861 partes de una masa cerosa de color amarillo claro, quebradiza, del punto de fusión $93 - 94^{\circ}$ que según titulación con $N/10$ de ácido perclórico en ácido acético glacial aún contiene 0,6 átomos-gramo de nitrógeno básico. A base de la cifra de acidez de 38,2 se calcula el contenido en ácido esteárico libre a 0,59 moles (producto de condensación nº 1).

- El producto de condensación nº 1 así obtenido es calentado durante 18 horas ulteriores a $215 - 220^{\circ}$. Entonces se calcula de la cifra de acidez 13,45 el contenido en ácido esteárico libre con 0,15 moles. Se obtiene una masa cerosa, quebradiza del punto de fusión $98 a 100^{\circ}$ (producto de condensación nº 2).

B. La preparación de la dispersión.

- En vaso abierto con agitador es llevada a circulación bajo agitación con un agitador de hélice a base de acero inoxidable que bate vigorosamente hacia abajo en el fondo de recipiente, cuyo número de revoluciones puede ser aumentado hasta a 6000 revoluciones por minuto, una solución caliente de por lo menos 90° que contiene 1,5 partes de un producto de acumulación de 200 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol hidroabietílico, 0,75 partes de un producto de acumulación de 80 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol oleílico, 0,75 partes de un producto de condensación neutralizado con solución de hidróxido sódico acuosa a base de ácido naftalinsulfónico



258997

- y formaldehído y 20 partes de agua. A esta solución entonces son adicionadas aún 2,5 partes de amoníaco acuoso al 25% y seguidamente se vierte 12,5 partes de una masa fundida caliente de por lo menos 95° a base de 2,5 partes de monoetiléter etilenglicólico, 1 parte de ácido esteárico y 9 partes del
5. producto de condensación a base de 1 mol de dietilentriamina y 3 moles de ácido esteárico, preparado según el precepto anterior bajo A (producto de condensación nº 2), de modo que la masa fundida que fluye es recogida inmediatamente. Al ver-
10. ter debe aumentarse continuamente el número de revoluciones al principio relativamente bajo del agitador. Después de terminada la adición es rapidísimamente agitada la mezcla hasta la formación de una dispersión homogénea. A continuación se añade ulteriores 62 partes de agua de condensación de 70°, re-
15. bajando marcadamente el número de revoluciones. La dispersión caliente entonces es ajustada con agua caliente a un peso de 100 partes, otra vez homogeneizada por un breve tiempo y entonces dejada reposar hasta el enfriamiento completo. Se obtiene una dispersión altamente coloidal flúida que es bien fil-
20. trable. Puede ser diluída con agua caliente, así como con fría.

De la misma manera puede ser preparada una dispersión también a base del producto de condensación nº 1.

C. El acabado de material fibroso.

a) Fibras de poliacrilonitrilo

25. 100 partes de hilo a base de fibras de poliacrilonitrilo son tratadas durante 30 minutos a 40° con 3000 partes de un baño que contiene 1 a 2 partes de la dispersión descrita bajo B y 3 partes de ácido fórmico concentrado. El hilo, después del centrifugado y secado
30. presenta a unos 60° un tacto suave.



53967

- b) Fibras a base de triacetato celulósico
Un hilo a base de fibras de triacetato celulósico es tratado según el precepto bajo a); presenta igualmente un tacto blando.
5. c) Fibras de poliésteres
100 partes de hilo o de tejido a base de poliglicoléster tereftálico son tratadas durante 1/2 a 1 1/2 horas a temperatura de ebullición en un baño que en 3000 partes de agua contiene 2 a 4 partes de la dispersión descrita bajo B y 3 partes de ácido fórmico concentrado, siendo seguidamente centrifugado y secado. El material fibroso, así tratado, presenta un tacto suave.
10. d) Algodón
Si se trata hilo de algodón a 25° del modo reseñado bajo a), entonces es comunicado al mismo un tacto suave, sin que se produzca un amarilleo.
15. e) Fibras poliamídicas
Si se trata 100 partes de hilo a base de fibras poliamídicas durante 30 minutos a 20° en un baño que contiene en 3000 partes 2 a 4 partes de la dispersión descrita bajo B y 3 partes de ácido fórmico concentrado, entonces es comunicado al hilo un tacto suave. De la misma manera puede ser logrado asimismo sobre la
20. f) lana
25. un tacto suave.

E J E M P L O 2.

- Los productos de condensación nº 3 hasta 19, relacionados en la Tabla siguiente bajo A pueden ser preparados según el precepto indicado en el ejemplo 1 bajo A para el producto
30. de condensación nº 2.

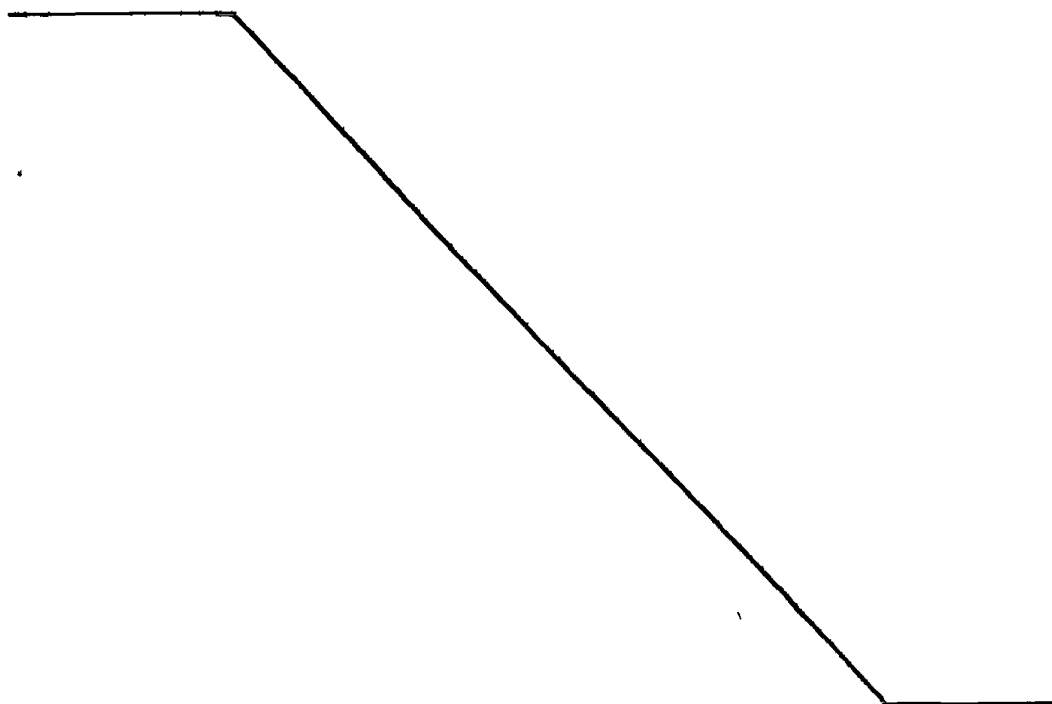
258967



- Entonces pueden ser preparadas dispersiones estables a base de los productos de condensación así obtenidos, según las indicaciones bajo B en el ejemplo 1, con empleo de los disolventes indicados bajo B en la tabla (Ejemplo 1: monoetiléter etilenglicólico), de los dispersantes no ionógenos (Ejemplo 1: producto de acumulación de óxido de etileno a alcohol oleílico y producto de acumulación de óxido de etileno a alcohol abietílico), del dispersante anionactivo (como en el ejemplo 1: producto de condensación a base de ácido naftalinsulfónico y formaldehído). Convenientemente al efecto se utiliza simultáneamente, como en el ejemplo 1, también amoníaco y ácido esteárico u otro ácido graso superior.
- 5.
- 10.

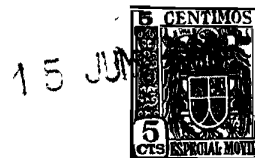
Con estas dispersiones pueden suavizarse fibras textiles según los preceptos a) hasta f) bajo C en el ejemplo 1.

- 15.
- Las cifras de la tabla indican cuántas partes de la substancia respectiva han de ser utilizadas para la preparación de 100 partes de dispersión.



Nº	1	2	3	4	5	6	7
<p>A <u>Producto de condensación preparado a base de:</u> 1 mol de dietilentriamina + 3 moles de ácido esteárico según el ejemplo 1 A, párrafo 1 según el ejemplo 1 A, párrafo 2 Productos de condensación análogos, preparados según el ejemplo 1 A, párrafo 2, a base de: 1 mol de dietilentriamina + 3 moles de ácido mirístico 1 mol de dietilentriamina + 3 moles de ácido palmítico 1 mol de dietilentriamina + 3 moles de ácido behénico 1 mol de trietilentetramina + 4 moles de ácido esteárico 1 mol de tetraetilenpentamina + 5 moles de ácido esteárico etilen-di-estearoilamida fenilen-di-estearoilamida ácido esteárico</p>	<p>9</p>	<p>10</p>	<p>18</p>	<p>18</p>	<p>18</p>	<p>18</p>	<p>18</p>

Nº	1	2	3	4	5	6	7
B <u>Disolvente</u>							
xileno							
decalina							
clorobenceno					18		
o-diclorobenceno				18		18	18
cloruro de bencilo							
tricloroetileno							
monoetiléter de etilenglicol	2,5	2,5	5				
monoetiléter de di etilenglicol							
C <u>Dispersantes no ionógenos</u>							
Producto de acumulación de:							
80 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol oleínico	0,75	0,75	1,5	3	3	3	3
80 moles de óxido de etileno a 1 mol de oleilamina							
200 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol hidroabietílico	1,5	1,5	3	6	6	6	6
200 moles de óxido de etileno a 1 mol de abietilamina hidrogenada							
D <u>Dispersante anionactivo</u>							
Producto de condensación neutralizado a base de ácido naftalinsulfónico y formaldehído	0,75	0,75	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

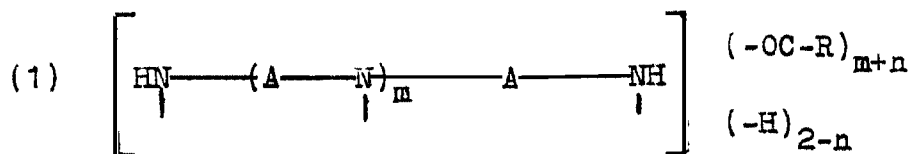


N O T A

258937

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad suiza nº 74 469 del 16 de Junio de 1959:

5. 1. Procedimiento para la preparación de dispersiones apropiadas para suavizar materia^s textiles, caracterizado porque se tratan estas con dispersiones acuosas de polialquilenpoliaminas altamente aciladas con radicales de ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular más alto, particularmente con dispersiones de compuestos de fórmula



10. en la que representan

A un radical alquileno, de bajo peso molecular,

R un hidrocarburo alifático de peso molecular más alto, y

m y n números enteros, siendo

m de a lo sumo 3, y

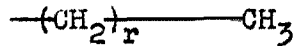
15. n a lo sumo 2, y a cuyo efecto está presente por lo menos parcialmente un compuesto de esta fórmula, cuyo valor n es igual a 2.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza tales compuesto de fórmula 1, cuyos radicales A corresponden a la fórmula





3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza tales compuestos de fórmula 1, cuyos radicales R corresponden a la fórmula



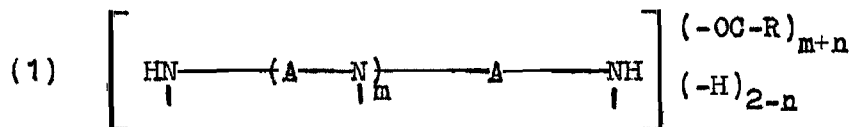
en la que r significa un número entero por valor de 12 a 20.

5. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las dispersiones contienen un dispersante no ionógeno.
5. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las dispersiones contienen por lo menos un dispersante anionactivo.
10. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque las dispersiones contienen como dispersante anionactivo un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído.
15. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se opera en baños ácidos, preferentemente fórmicos.
20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trata fibras totalmente sintéticas, particularmente fibras a base de poliamidas, de poliacrilonitrilo o de poliésteres del modo indicado.
9. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trata del modo indicado fibras al triacetato de celulosa.
25. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trata de la manera indicada algodón.



258967

11. Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 10 que comprende dispersiones acuosas de polialquilenpoliaminas altamente aciladas con radicales de ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular más elevado, particularmente dispersiones de compuestos de fórmula
- 5.

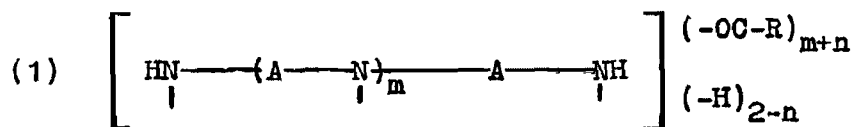


en la que significan

- A un radical alquileno de bajo peso molecular,
 R un radical hidrocarburo alifático de peso molecular más elevado, y

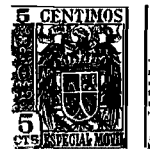
10. m y n números enteros, importando
 m a lo sumo 3, y
 n a lo sumo 2, y a cuyo efecto está presente por lo menos parcialmente un compuesto de esta fórmula, cuyo valor n es igual a 2.

15. 12. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el que para la preparación de dispersiones acuosas de acil-alquilenpoliaminas, se dispersa en agua con ayuda de dispersantes no ionógenos polialquilenpoliaminas altamente aciladas con radicales de ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular más elevado, particularmente compuestos de fórmula
- 20.



en la que significan

- A un radical alquileno de bajo peso molecular,
 B un radical hidrocarburo alifático de peso molecular



más elevado, y

m y n números enteros, siendo

m a lo sumo 3, y

258967

n a lo sumo 2, y a cuyo efecto está presente por lo me-
5. nos parcialmente un compuesto de esta fórmula, cuyo
valor es igual a 2.

13. Procedimiento para la preparación de dispersio-
nes apropiadas para suavizar materias textiles.

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

Madrid, a 15 de Junio de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

P. a.

JOSÉ BERNARDINI