



1962

283767

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR POLIMEROS O COPOLIMEROS ALFA-OLEFINICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para producir polímeros y copolímeros alfa-olefínicos, de peso molecular regulado, con ayuda de sistemas catalíticos constituidos por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico de aluminio y un compuesto de titanio o vanadio.

5.

Conocido es el procedimiento para polimerizar o copolimerizar etileno, propileno, buteno-1 y otras alfa-olefinas con ayuda de los catalizadores llamados "de Ziegler-Natta", constituidos por el producto de la

10.



283767-010

- reacción de un compuesto metaloorgánico de un metal perteneciente al grupo I, II o III del Sistema Periódico, de preferencia un compuesto metaloorgánico de aluminio, y un compuesto de metal de transición del grupo IV, V, VI o VIII del Sistema Periódico, más particularmente elegido entre los haluros, oxihaluros y acetilacetatos de titanio o vanadio, las sales de los ácidos orgánicos, etc. Con dichos catalizadores es posible, mediante procedimientos de baja presión y partiendo de materias primas baratas, obtener polímeros dotados de propiedades deseables.
- 5.
- 10.

Sin embargo, estos procedimientos presentan el inconveniente de que los polímeros obtenidos tienen a veces peso molecular elevado, superior a 1.000.000, mientras las mejores propiedades se manifiestan en los polímeros de peso molecular reducido, por ejemplo entre 50.000 y 300.000.

15.

Se han expuesto, en consecuencia, algunos métodos para obtener una reducción del peso molecular directamente en la etapa de polimerización, métodos que permitirían regular con facilidad y reproducibilidad el peso molecular de los polímeros dentro de amplios límites, sin necesidad de recurrir a procedimientos complicados, y no bien reproducibles, de degradación térmica, mecánica u oxidante.

20.

Las simples variaciones en las condiciones de polimerización (temperatura, concentración de los monómeros, concentración del catalizador, proporción molar de compuesto metaloorgánico a compuesto de metal de transición) tienen por lo general una influencia muy limitada en el peso molecular de los productos y no permiten regu-

25.

30.



283767 28 DIC

lar el peso molecular dentro de amplios intervalos.

En cambio, la adición de sustancias apropiadas (que, según algunas interpretaciones, actuarían con un mecanismo de transferencia de cadena) al sistema catalítico permite una variación continua dentro de amplios límites.

5.

Para la regulación del peso molecular en la etapa de polimerización se ha propuesto la adición de hidrógeno o de alquilos de metales pertenecientes al subgrupo IIB del Sistema Periódico (más particularmente, dialquilos de zinc o haluros alquílicos de zinc) o de sal o sales complejas de dichos metales, capaces de reaccionar con los compuestos metaloorgánicos del catalizador para dar probablemente los correspondientes alquilos metálicos, o de halogen-alcanos, al sistema catalítico.

10.

15.

Nunca se ha revelado, para dicha regulación, la adición de haluros orgánicos alifáticos insaturados.

Era, en efecto, noción común que la presencia, aún en cantidad muy reducida, de compuestos orgánicos insaturados distintos de las alfa-olefinas en la polimerización de las alfa-olefinas actuaba como veneno para los catalizadores, reduciendo o paralizando por completo su actividad. Se sabía, de hecho, que pequeñas cantidades de diolefinas o de compuestos acetilénicos actúan como veneno para el catalizador, reduciendo considerablemente el rendimiento y la calidad del polímero.

20.

25.

Por otra parte, se conocen algunos procedimientos para la polimerización de olefinas en los que se añaden haluros orgánicos insaturados, tales como el bromuro de alilo, a un sistema catalítico constituido por un compuesto

30.



283757

metaloorgánico y un alcóxido de Ti o Zr, para obtener polímeros de peso molecular elevado en vez de los polímeros bajos (dímeros, trímeros, etc.) que de ordinario se obtienen en ausencia de dichos haluros.

5. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que la adición de pequeñas cantidades de un haluro alifático insaturado, como son por ejemplo los haluros de vinilo, alilo o metalilo, etc., en que existe un enlace doble olefínico, a los sistemas catalíticos empleados para la
10. merización de las alfa-olefinas y constituidos por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico de aluminio con un compuesto de titanio o de vanadio elegido entre los haluros y los oxihaluros, permite reducir y regular el peso molecular de los polímeros obtenidos.
15. Objeto de este invento es un procedimiento para producir polímeros o copolímeros alfa-olefínicos de peso molecular regulado, con ayuda de sistemas catalíticos constituidos por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico de aluminio, más particularmente de trial-
20. quilo de aluminio o un haluro alquílico de aluminio, con un compuesto de titanio o vanadio elegido entre los haluros y los oxihaluros, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un haluro alifático insaturado que contiene un enlace
25. doble olefínico.
- Como componentes catalíticos se usan de preferencia trialquilos de aluminio, tales como el trietil-aluminio, el trisobutil-aluminio, el tri-n-propil-aluminio, el tri-hexil-aluminio, el trifenil-aluminio y el triciclo-
30. hexil-aluminio, y los haluros dialquílicos de aluminio,

233767



tales como el monocloruro, el monobromuro o el monohidruro dietílicos de aluminio; como compuestos de titanio o vanadio se usan de preferencia los haluros tales como el $TiCl_4$, el $TiBr_4$, el $TiCl_3$ en sus diversas formas cristalinas (alfa, beta, gamma y delta), el VCl_4 y el VCl_3 , así como los oxihaluros tales como el $VOCl_3$ y el $VOCl_2$.

5. Como haluros alifáticos insaturados, se usan de preferencia los haluros de vinilo tales como el cloruro y el bromuro, pero también son eficaces los homólogos superiores, tales como el cloruro y el bromuro de alilo, el cloruro de metalilo, etc.

10. La manera como se realiza la adición carece de influencia. Prácticamente, se obtienen los mismos resultados preparando el catalizador en presencia del haluro alifático insaturado, por burbujeo de este en la suspensión catalítica, que añadiéndolo de una vez al principio de la reacción, junto con el monómero, o por último añadiéndolo en una concentración determinada al monómero que se alimenta periódica o continuamente.

15. La cantidad de haluro alifático insaturado que ha de añadirse es función de la reducción que se desee en el peso molecular y varia según las condiciones de la reacción.

20. Un límite inferior puede ser el de 0,5 moles aproximadamente de haluro alifático insaturado por mol de haluro o oxihaluro de titanio o vanadio, en el caso de que todo el haluro alifático insaturado se añada al principio, o de 0,01% en peso, aproximadamente, con relación al monómero, en el caso de que el haluro alifático insaturado se alimente con el monómero durante la polimerización.

25.

30.



283767

El límite superior depende de la reducción que se desee en el peso molecular y del descenso en la rapidez de la reacción que es consecuencia de la adición de cantidades considerables de haluro insaturado.

5. Las otras condiciones de la reacción son las que se adoptan de ordinario en las reacciones de polimerización con los catalizadores del tipo Ziegler-Natta y son bien sabidas de los expertos en la especialidad; dependen de los sistemas catalíticos, los monómeros usados y los resultados que se deseen.

10. En comparación con los principales métodos conocidos para regular el peso molecular de las poliolefinas, el método aquí expuesto ofrece la ventaja (respecto al uso de hidrógeno), de que puede dosificarse en el monómero con facilidad y reproducibilidad, más particularmente en la
15. fase gaseosa, y (respecto al uso de dialquilo de zinc) la ventaja de que, si se desea, puede añadirse toda la cantidad al principio y de que mantiene inalterada la estereoespecificidad con ciertos sistemas catalíticos ($TiCl_3-AlEt_2Cl$ activado) con los que los dialquilos de zinc causan un
20. descenso de la estereoespecificidad.

25. El método de este invento para regular el peso molecular puede aplicarse a todos los métodos conocidos para polimerizar olefinas, principalmente a los procedimientos en disolvente, en el monómero líquido o en la fase gaseosa.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.



283707

EJEMPLO 1

5. a) En una autoclave de 4 litros, provista de agitador de palas, se efectuan algunos ensayos de polimerización con propileno que tiene un contenido variable de cloruro de vinilo.

Las condiciones adoptadas son las siguientes:

delta-TiCl ₃	2,06 g
AlEt ₂ Cl	3,19 g
heptano anhidro comercial	1500 cc
10. temperatura	65°C
tiempo de polimerización	5 horas.

El propileno que contiene cloruro de vinilo se alimenta a la presión constante de 3 atmosferas.

15. La cantidad de cloruro de vinilo en las diversas alimentaciones de propileno empleadas varia de 3,8 a 0,1% en peso.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 1.



TABLA 1

283767

5.

Prueba	Concentración de cloruro de vinilo en el propileno, % en peso	g de polímero/ g de TiCl_3 x hora	índice isotáctico	$[\eta]$ ($^\circ$)	
1	-	81	90	6,4	
10.	2	0,1	54	-	4,4
	3	0,3	37	93	3,
	4	0,4	26	91,5	2,3
	5	1	16	94	2,2
	6	3,8	14	93	1,4
15.					

($^\circ$) La viscosidad intrínseca $[\eta]$, en este ejemplo y en los siguientes, se determinó en tetrahidronaftaleno a 135 $^\circ\text{C}$ y por el método viscosimétrico.

20. Como puede observarse por la tabla 1 y el diagrama 1, el peso molecular ($[\eta]$) disminuye con regularidad a medida que aumenta el porcentaje de cloruro de vinilo en el propileno.

En el diagrama 1, la curva a representa una prueba a 65 $^\circ\text{C}$, y la curva b representa una prueba a 80 $^\circ\text{C}$.

25. En el diagrama 1 y en los sucesivos, los valores de la viscosidad intrínseca figuran en las ordenadas, y los gramos de cloruro de vinilo por 100 g de propileno figuran en las abscisas.

Estos polímeros presentan un índice isotáctico



28 DIC 1967

23273

y unas características mecánicas muy semejantes a lo que se obtiene sin cloruro de vinilo.

b) Se repiten, a la temperatura de 80°C, las pruebas descritas en a).

5. También a esta temperatura se obtiene una regulación normal de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función del porcentaje de cloruro de vinilo en el propileno. Véase el diagrama 1.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 2.

10.

TABLA 2

15.

Prueba	Concentración de cloruro de vinilo en el propileno, % en peso	g de polímero / g de $TiCl_3$ x hora	Indice isotáctico	$[\eta]$
7	-	63	80	3,1
8	0,1	44	88	2,4
9	0,25	30	86	1,9
10	0,5	27	88	1,4
11	1	25	80	1,3

20.

EJEMPLO 2

Se efectúan ensayos de polimerización con el monómero líquido, que contiene cantidades variables de cloruro de vinilo.

5. Las condiciones de trabajo, en una autoclave de 6 litros provista de agitador, son:

2,36 g de delta-TiCl₃

3,64 g de AlEt₂Cl

temperatura, 65°C

10. presión, 20 a 22 atmósferas
tiempo, 5 horas.

La cantidad total de propileno que contiene cloruro de vinilo (3 litros) se introduce al principio.

TABLA 3

15.

Prueba	Concentración de cloruro de vinilo en el propileno, % en peso	g de polímero/ g de TiCl ₃ x hora	Indice isotáctico	
				77

20.

12	-	-	93	7,5
13	0,25	119	94	5,2
14	0,5	107	-	4
15	1	78	93	2,8
25.	2	38	90	2,1



233707 28 DIO

El diagrama 2 muestra las variaciones de la viscosidad intrínseca como función de la concentración del cloruro de vinilo en el propileno.

EJEMPLO 3

- 5. a) En una autoclave de 4 litros, provista de agitador de palas, se introducen 1500 cc de heptano anhidro técnico, 2,06 g de delta-TiCl₃ y 3,19 g de AlEt₂Cl y, a la temperatura de 65°C, se alimenta a presión constante (3 atmósferas) propileno que contiene 1% en peso de cloruro de vinilo.

Los ensayos se efectuan durante 1, 2, 4, 6 y 10 horas. Los resultados figuran en la Tabla 4.

T A B L A 4

15.	Prueba	Tiempo, en horas	g de polímero/g de TiCl ₃ x hora	Indice isotáctico	
	17	1	78	93	2,2
	18	2	45	93,5	2,2
20.	19	4	28	93	2,2
	20	6	22	92	2,4
	21	10	17	93	2,4

- 25. b) Se efectuan otras pruebas en las que la cantidad total de cloruro de vinilo se añade al principio



283707 28 DI

de la polimerización, en la proporción de 4,5 moles por mol de $TiCl_3$ (2,06 g). Las otras condiciones son las expuestas en a).

Los resultados figuran en la Tabla 5.

5.

TABLA 5

Prueba	Tiempo, en horas	g de polimero/g de $TiCl_3$ x hora	Índice isotáctico	η	
10.	22	1	44	94,5	1,6
	23	2	33	94	1,7
	24	4	28	92,5	1,6
	25	6	22	92,5	1,4
	26	10	15	92,5	1,4

15.

c) En las condiciones de a) y b) se efectúa otra serie de pruebas de polimerización en ausencia de cloruro de vinilo. Los resultados figuran en la Tabla

20.

6.



283767

TABLA 6

5.	Prueba	Tiempo, en horas	g de polimero/g de $TiCl_3$ x hora	Indice isotático	$[\eta]$
	27	1	99	94	2.5
	28	2	94	94.5	2.7
10.	29	4	85	-	4.4
	30	6	81	95	4.6
	31	10	63	95	4.8

15.

Debe observarse que, sin cloruro de vinilo, el peso molecular aumenta a medida que aumenta el tiempo de polimerización, mientras que en presencia de cloruro de vinilo el peso molecular es constante.

20.

EJEMPLO 4.

Se efectuan pruebas de polimerización en gran escala, en una autoclave de 20 litros.

25.

Condiciones de trabajo:

- delta- $TiCl_3$ 13,73 g
- $AlEt_2Cl$ 21,27 g
- n-heptano anhidro 10 litros
- temperatura 75°C

30.

presión 3 atmósferas



283767

tiempo

5 horas.

El propileno empleado contiene cantidades variables de cloruro de vinilo (del 0,2 al 3% en peso).

5. También en estas pruebas se produce una variación regular de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ como función de la cantidad de cloruro de vinilo (véase el diagrama 3). La estereoespecificidad y las características mecánicas
10. de estos polímeros son exactamente comparables a las de los polipropilenos obtenidos en las mismas condiciones, pero sin cloruro de vinilo.

15.

TABLA 7

Prueba	Concentración de cloruro de vinilo en el propileno, % en peso	g de polímero/g de $TiCl_3$ x hora	Indice isotáctico	$[\eta]$
32	-	64	91.5	3.3
33	0.2	43	91.5	1.9
34	0.5	-	-	1.6
35	1	27	87.5	1.4
36	3	23	88	0.9

25.



283767²⁵⁰

EJEMPLO 5

5. El cloruro de vinilo permite también reducir la viscosidad intrínseca $[\eta]$ con el sistema catalítico delta-TiCl₃/AlEt₃; pero en este caso, al contrario de lo que sucede en los Ejemplos precedentes, se observa un notable descenso del índice isotáctico.

La polimerización se efectúa en una autoclave de 5 litros, provista de agitador de palas, con las cantidades siguientes de reactivos:

- | | | |
|-----|-------------------------|--------------|
| 10. | delta-TiCl ₃ | 2,68 g |
| | AlEt ₃ | 4,96 g |
| | heptano anhidro técnico | 2000 cc |
| | temperatura | 65°C |
| 15. | presión | 3 atmósferas |
| | tiempo | 5 horas. |

El propileno alimentado contiene 0,8% en peso de cloruro de vinilo.

20. Se obtiene un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,5 y un índice isotáctico de 65.

El coeficiente de polimerización es de 40 g de polímero por g de TiCl₃ y por hora.

25. Una prueba sin cloruro de vinilo da un polímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 3,5 y un índice isotáctico de 79, con un coeficiente de polimerización de 150 g de polímero/g de TiCl₃ x hora.

30. Si se usa alfa-TiCl₃, en lugar de delta-TiCl₃, se obtiene también con el cloruro de vinilo una regulación del peso molecular, pero el coeficiente de polimerización es muy bajo.



283767 20 DIC

E J E M P L O 6

Se realizan pruebas de regulación del peso molecular con bromuro de vinilo en la polimerización del propileno, empleando el sistema catalítico delta-TiCl₃/AlEt₂Cl.

5.

Las pruebas se efectuan en una autoclave de 5 litros, provista de agitador de palas, en las condiciones siguientes:

10.	TiCl ₃	3,72 g
	AlEt ₂ Cl	5,77 g
	heptano anhidro técnico	2000 cc
	temperatura	65°C
	presión	3 atmósferas
15.	tiempo	4 horas

Toda la cantidad de bromuro de vinilo se introduce al principio de la prueba.

20.

TABLA 8

Prueba	Moles de bromuro de vinilo por 100 moles de TiCl ₃	g de polímero/g de TiCl ₃ x hora	Indice isotático	[9]	
25.					
	37	-	57	93	4.5
	38	8	36	94	2.8
30.	39	18	23	92.5	1.9



283737

EJEMPLO 7

5. Se realizan pruebas de regulación del peso molecular con bromuro de alilo en la polimerización del propileno con delta- $TiCl_3/AlEt_2Cl$.

Las pruebas se efectúan en una autoclave de 4 litros provista de agitador de palas:

10.	$TiCl_3$	2,06 g
	$AlEt_2Cl$	3,19 g
	heptano anhidro técnico	1500 cc
	temperatura	65°C
	presión	3 atmósferas
	tiempo	10 horas.

15. El bromuro de alilo se mezcla previamente por separado con el $TiCl_3$.

TABLA 9

20.

Prueba	Moles de bromuro de vinilo por 100 moles de $TiCl_3$	g de polímero por g de $TiCl_3$ x hora	Índice isotáctico	$[\eta]$
--------	--	--	-------------------	----------

25.

40	-	63	95	4.8
41	12	23	93	4
42	30	15	93	3.1

30.



283757 28

EJEMPLO 8

Se efectuan algunas pruebas como en el Ejemplo 9, pero empleando cloruro de metalilo en lugar del bromuro de alilo.

5.

TABLA 10

Prueba	Moles de cloruro de metalilo por 100 moles de $TiCl_3$	g de polímero/g de $TiCl_3$ x hora	Indice isotáctico	$[\eta]$	
10.	43	-	63	95	4.8
15.	44	16	37		4.2
	45	40	22	95	3.4
	46	80	14	93.5	3.2

20.

EJEMPLO 9

La acción reductora del cloruro de vinilo sobre el peso molecular se observa también en la polimerización del etileno con catalizador de Ziegler-Natta.

25.

La polimerización se efectua en una autoclave de 4 litros, provista de agitador de palas, y en las condiciones siguientes:



203101

- 5. $TiCl_4$ 2,52 g
- $AlEt_3$ 4,6 g
- heptano anhidro técnico 1500 cc
- temperatura 65°C
- presión de etileno 3 atmósferas
- tiempo 2 horas.

Toda la cantidad de cloruro de vinilo (6 g) se introduce al principio de la prueba.

- 10. Se obtiene un polietileno con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,9 y un residuo después de extracción con heptano de 74%.

Una prueba semejante efectuada sin cloruro de vinilo da un polímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 9,6.

15.

EJEMPLO 10

- 20. La acción del cloruro de vinilo sobre el peso molecular se observa también en la polimerización de buteno-1 en fase líquida.

La polimerización se efectúa en una autoclave de 6 litros, provista de agitador, y en las condiciones siguientes:

- 25. delta- $TiCl_3$ 4,5 g
- $AlEt_2Cl$ 6 g
- buteno-1 líquido (que contiene 1% en peso de cloruro de vinilo) 3 litros
- temperatura 60°C
- 30. tiempo 5 horas.



20370728 D

El polibutano así obtenido tiene una viscosidad intrínseca de 1,1 y un residuo, después de extracción con éter, de 85%.

5. En una prueba semejante, efectuada sin cloruro de vinilo, se obtiene un polímero con una viscosidad intrínseca de 1,7 y un residuo, después de extracción con éter, de 86%.

E J E M P L O 11

10.

El efecto reductor del cloruro de vinilo sobre el peso molecular se observó también en el caso del copolímero de propileno/etileno.

15.

El cloruro de vinilo se mezcla en la copolimerización con etileno.

Las pruebas se efectuaron en una autoclave de 6 litros.

20.

Se introducen en la autoclave 5 litros de propileno líquido y se los satura, a -10°C , con etileno hasta una presión final de 4 atmósferas (el etileno contiene 2% en peso de cloruro de vinilo); luego se añade el catalizador, constituido por 0,3575 g de AlEt_3 y 0,15 g de VCl_4 . La polimerización dura 1 hora.

25.

Se obtienen 140 g de un copolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 3,1 y una plasticidad Mooney (M1 1+4) (100°C) de 78.

30.

Otra prueba efectuada en las mismas condiciones da 100 g de un copolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 3,6 y una plasticidad Mooney de 73.



283707

Otra prueba más, efectuada sin cloruro de vinilo y en las condiciones anteriores, da por el contrario 250 g de copolímero con una viscosidad intrínseca η de 7,5.



28 DIC 1961

283767

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 23492/61 del 29 de Diciembre de 1961.

5. 1. Un procedimiento para producir polímeros o copolímeros alfa-olefínicos de peso molecular regulado, con ayuda de sistemas catalíticos constituidos por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico de aluminio con un compuesto de titanio y/o vanadio elegido entre los haluros y los oxihaluros, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de un haluro alifático insaturado que contiene enlace doble olefínico.
10. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el haluro alifático insaturado se añade a los sistemas catalíticos en proporciones de 0,5 moles, por lo menos, por mol de compuesto de titanio o de vanadio.
15. 3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto alifático insaturado se añade junto con el monómero o la mezcla de monómeros en la proporción de 0,01%, por lo menos, en peso.
- 20.

283767 28 DIC.



4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el haluro alifático insaturado es el cloruro de vinilo.

5. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el haluro alifático insaturado es el bromuro de vinilo.

6. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el haluro alifático insaturado es el bromuro de alilo.

10. 7. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el haluro alifático insaturado es el bromuro de metalilo.

8. Un procedimiento para producir polímeros o copolímeros alfa-olefínicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de 3 láminas de dibujos.

Madrid, a 28 de Diciembre de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JAME ISEPN MIRALLER

P. P.

5.16



233767

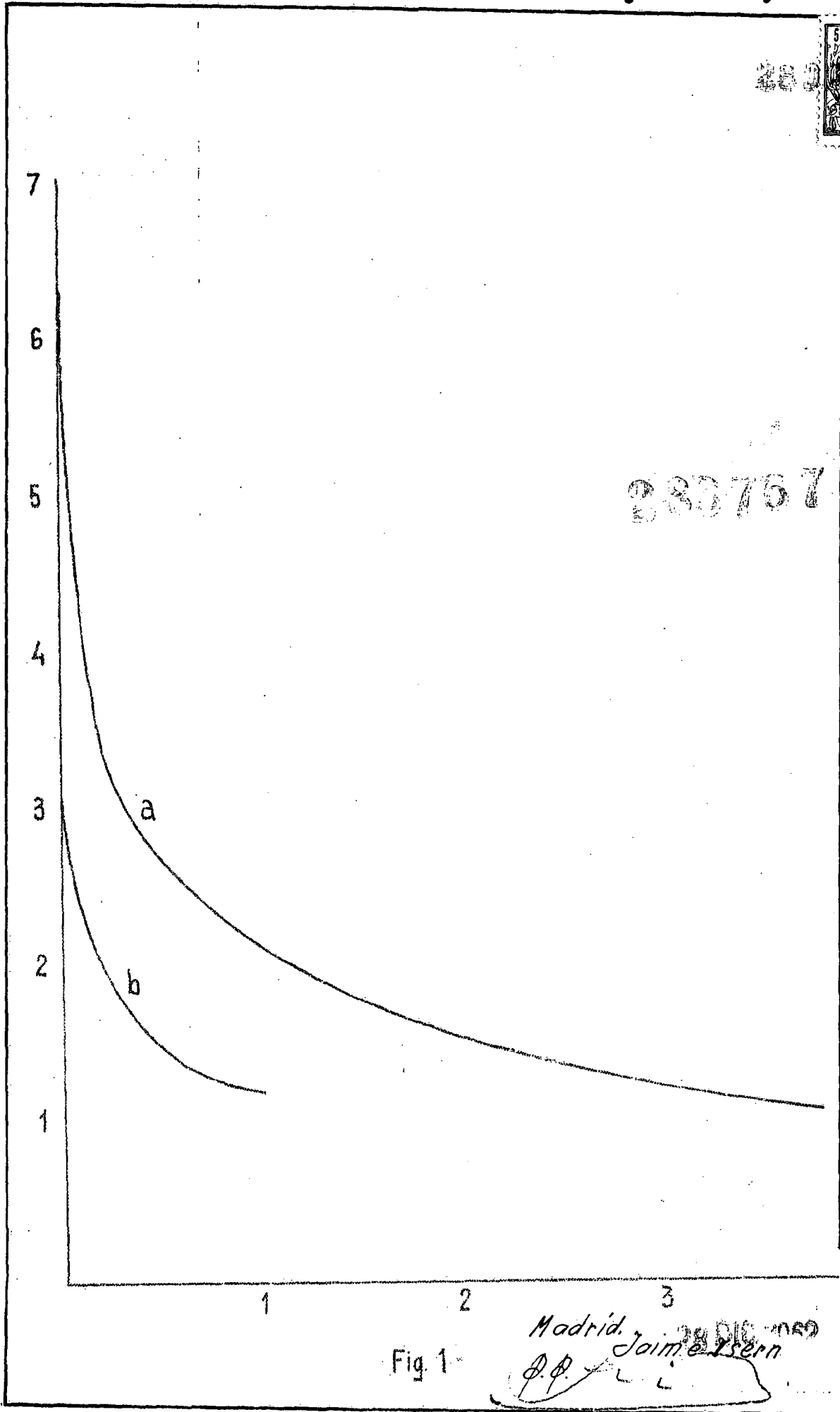
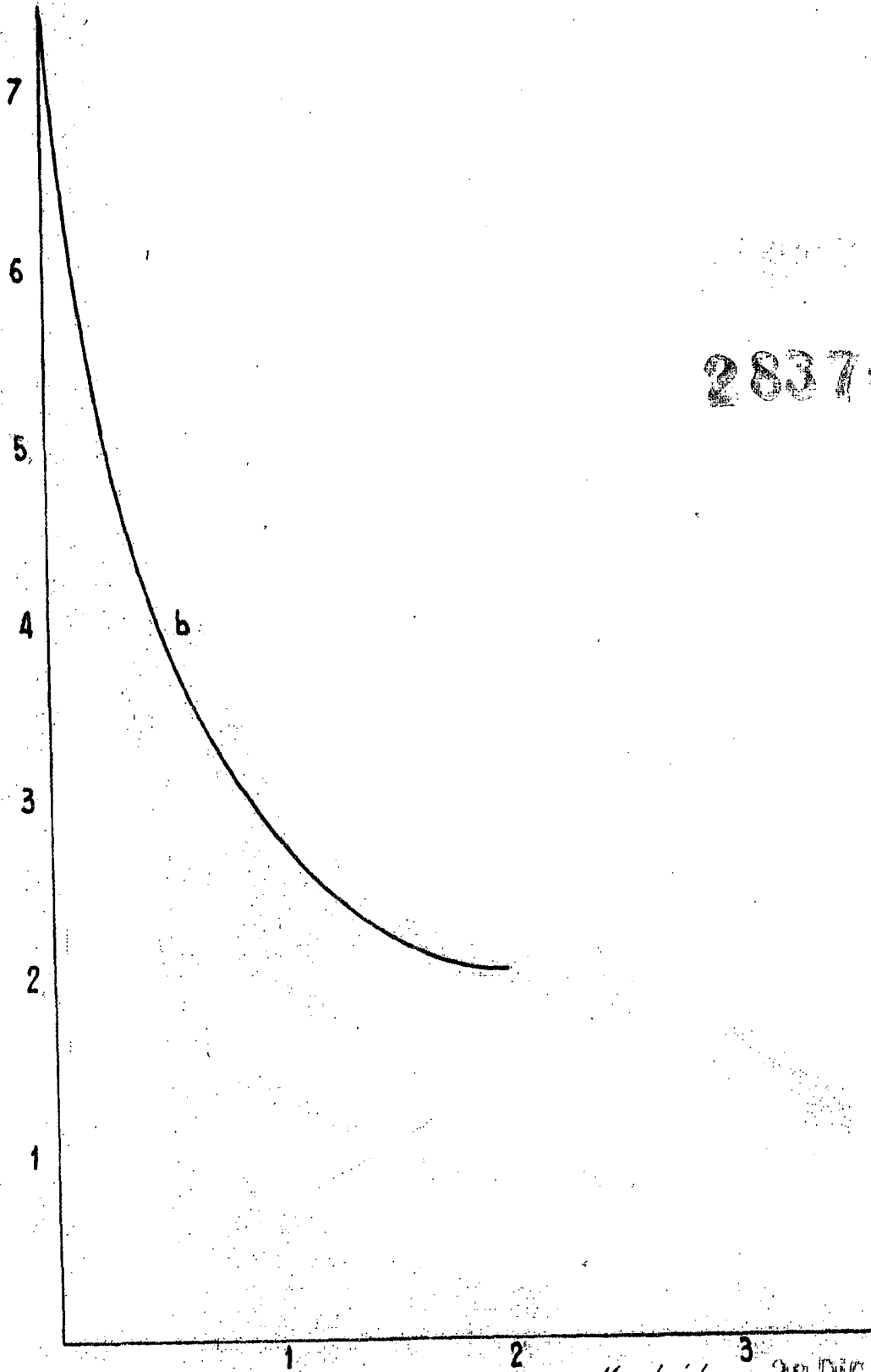


Fig. 1

Madrid, 28 DIC 1909
Jaime Isern

[Handwritten signature]

S.16



283707

Fig. 2

Madrid, 28 DIC. 1962
Jaim e Lsern
P.P.

s.16



28 DIC.

283707

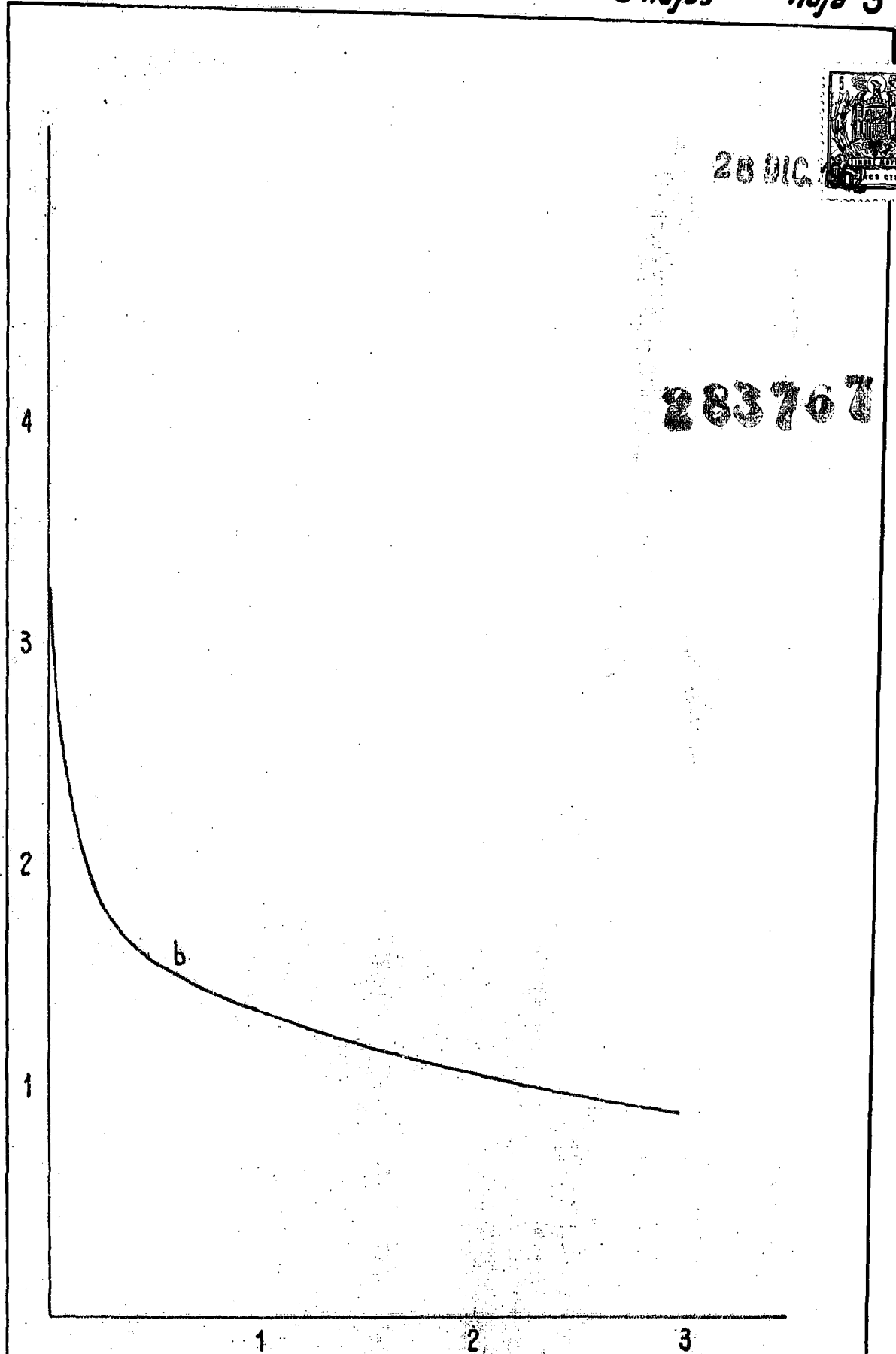


Fig 3

Madrid, 28 DIC. 1952
Jaime Xern
J.P.