

30 MAY. 1963

P.- 24.114

P 4232 Sp
Rehecha I



285318

285318

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 21 de febrero de 1963, con el nº 285.318

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ NV.

entidad holandesa, establecida en 30 Carel van Bylandtlaan,

La Haya, Holanda, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES

CAUCHOIDES "

Este invento se refiere a una nueva composición cauchoide que contiene un homopolímero o copolímero elastómero de alto peso molecular constituido por diolefinas conjugadas C_4 y/o C_5 .

5 Son ejemplos típicos de tales elastómeros de alto peso molecular el cis 1,4-polibutadieno y el cis 1,4-poliisopreno, cauchos sintéticos que desde hace poco tiempo se pueden encontrar asequibles para desarrollo comercial. Un pro-

285318



blema grave que se presenta en el desarrollo comercial de estps polímeros elastómeros es su difícil trabajabilidad, que se manifiesta por sí misma, inter alia en su comportamiento en los cilindros del laminador.

5 Cuando se intenta incorporar productos químicos para caucho en el caucho sintético moliendo los productos químicos para caucho en el caucho sintético a temperaturas elevadas durante un cierto periodo de tiempo, el caucho sintético tienden a separarse de los cilindros del laminador y
10 entonces resulta difícil un mezclado completo. Se comprenda fácilmente que, para conseguir masas de caucho satisfactorias, es absolutamente esencial que los productos químicos para caucho estén homogéneamente mezclados con el caucho sintético, ya que de otro modo, los vulcanizados de estas
15 masas de caucho no dan resultado satisfactorio en su aplicación final.

El presente invento proporciona composiciones cauchoideas que tienen una trabajabilidad mejorada. De acuerdo con el invento, una composición cauchoide comprende un homopolímero o copolímero elastomero de alto peso molecular constituido por diolefinas conjugadas de C_4 y/o C_5 y que tiene una viscosidad intrínseca comprendida entre los límites de 1,5 y 20, y un contenido de cis 1,4 de 85%, por lo menos, y un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular constituidos por diolefinas conjugadas de C_4 y/o C_5 , y que tiene una viscosidad intrínseca entre 0,1 y 1,0 siendo la relación ponderal entre el polímero de alto peso molecular y el polímero de bajo peso molecular de 95:5 a 70:30. Se ha encontrado que tales composiciones tienen características de trabajabilidad notablemente mejoradas.
20
25
30



30

285318

Entre otras ventajas de las composiciones cauchoides presentes figuran las siguientes:

1. Eliminación de la necesidad de peptización química y una reducción correspondiente en el tiempo total Banbury.
2. Dispersión mejorada de pigmento y negro de humo en mezclas de ciclo rápido y/o incorporación más rápida de pigmento en meclas precedidas por degradación de polímero normal y mezclado.
3. Calidad de extrusión mejorada a viscosidades Mooney equivalentes.

Los elastómeros empleados como componentes principales del presente invento se preparan normalmente por métodos sintéticos conocidos, que incluyen la polimerización catalítica con un catalizador a base de litio, (lito metálico o un compuesto organo-lítico), o un catalizador Ziegler.

Aunque el isopreno (y también el butadieno) es la diolefina conjugada preferida para uso como monomero fundamental del polímero de alto peso molecular y del polímero de bajo peso molecular que contiene la presente composición, se pueden utilizar equivalentes del mismo o mezclas de isopreno con otros materiales copolimerizables. Así, por ejemplo, pueden emplearse butadieno, mezclas de isopreno y butadieno, y otras diolefinas conjugadas C₄₋₅. Sin embargo, se prefiere que predomine isopreno o butadieno en el producto de polimerización y, mejor aún, el producto que comprenda prácticamente 100% de poliisopreno o 100% de polibutadieno (este último con una viscosidad intrínseca de 1,5-8).

Los productos obtenidos por los procedimientos de polimerización conocidos arriba citados tiene normalmente conte-

285318



nidos de cis 1,4 de 85% por lo menos, y generalmente entre 85% y 97%, aproximadamente.

El polímero de bajo peso molecular utilizado como componente de las presentes composiciones ha de tener una viscosidad intrínseca entre 0,1 y 1,0 aproximadamente. Es preferible, pero no esencial, que tenga un contenido de cis 1,4 de 80% por lo menos. Los productos más preferidos son aquellos en los que 75-90% en peso del elastomero de alto peso molecular está modificado con 25-10% en peso del modificador de bajo peso molecular que tiene una viscosidad intrínseca de 0,35-0,75 y un contenido de cis 1,4 de 85-95%.

El modificador de bajo peso molecular que tiene las propiedades físicas esenciales arriba mencionadas puede obtenerse in situ, pero es preferible prepararle por separado e incorporarle luego en un polímero de alto peso molecular, preparado aparte, tal como cis 1,4-poliisopreno y cis 1,4-polibutadieno, ya que cada uno de estos puede exigir condiciones de elaboración bastante diferentes para obtener viscosidades intrínsecas y contenidos de cis- 1,4 óptimos. Los modificadores de peso molecular bajo pueden obtenerse por métodos tales como los mencionados arriba, haciendo los ajustes oportunos para aumentar al máximo el producto de bajo peso molecular.

En el procedimiento preferido para la producción del poliisopreno de peso molecular relativamente bajo, se introduce isopreno en un disolvente inerte, por ejemplo, un hidrocarburo saturado (isopentano) y se mantiene a una temperatura comprendida entre 0° y 100°C, aproximadamente, en presencia de cantidades relativamente grandes de catalizadores de polimerización. Así, por ejemplo, cuando se emplean

285318



catalizadores a base de litio, la proporción puede estar comprendida entre, aproximadamente, 75 y 200 partes por millón de catalizador basadas en el isopreno introducido. En estas condiciones, el producto obtenido tiene una viscosidad intrínseca entre 0,1- 1,0 dl/g o preferiblemente entre 0,35 y 0,75 dl/g. Aunque pueden emplearse temperaturas de reacción relativamente bajas, del orden de 0 a 25°C., es mucho mejor utilizar temperaturas algo más altas, del orden de 25 a 35° C, con el fin de mantener la viscosidad intrínseca mínima conveniente del producto compatible con una velocidad de reacción razonable. Es preferible terminar la polimerización después de que se ha efectuado un 50 % de conversión, aproximadamente, del isopreno presente. La polimerización puede iniciarse otra vez mediante la adición de nuevas cantidades de catalizador, teniendo cuidado de mantener una concentración relativamente alta de catalizador, con el fin de asegurar un producto de peso molecular bajo.

Las viscosidades intrínsecas de este producto corresponden de una manera aproximada a pesos moleculares comprendidos entre los límites de 5.000 y 110.000 (preferiblemente 20.000 a 80.000), particularmente en los aspectos preferidos del invento. Aunque el contenido de cis 1,4 del material de bajo peso molecular no es de importancia primordial, es preferible operar bajo condiciones tales que el contenido de cis sea mayor de 80 %, aproximadamente, y preferiblemente mayor de 85 %, aproximadamente, estando, en general, comprendido entre los límites de 85 - 95 %.

En la polimerización de ambos tipos de poliisopreno usados en la composición de que aquí se trata, es muy conveniente utilizar disolventes no polares, puesto que dichos

285318



disolventes favorecen la formación de un contenido de cis relativamente alto en los productos implicados. Principalmente, estos disolventes incluyen los alcanos bajos (incluyendo isoalcanos), monolefinas bajas, así como productos aromáticos relativamente inertes, tales como benceno, tolueno, xilenos y análogos.

Para la producción de polibutadieno de peso molecular relativamente bajo, se preparó un lote experimental de 5,44 kg. en un reactor de 18,92 l. usando disolvente buteno-1/benceno, 0,5 % en peso de etileno, 10 % en peso de butadieno, 350 ppm $[(C_2H_5)_3AlCl_3]_2$, sin adición de agua, y 5 ppm de Co (como cloruro cobaltoso) a 35 - 50° C. Después de un tiempo de reacción de una hora, aproximadamente, se añadió 10 % en peso más de monómero y se hizo reaccionar durante unas dos horas más. El producto inactivado, después de desgasificar y diluir con benceno, se trató con HCl, se lavó con agua, se puso en contacto con una solución diluida de la sal disódica de ácido etilenodiaminatetracético, y se lavó con agua otra vez. El producto combinado se privó luego de disolvente por evaporación en un desecador de vacío. El análisis del producto acusó un contenido de 89,1 % de cis 1,4; 4,5 % de trans 1,4; 6,4 % de vinilo y una viscosidad intrínseca de 0,61 dl/g. Se obtuvieron posteriormente variaciones en la M.I. polimerizado inicialmente una porción del monomero y añadiendo luego el resto a tiempos diferentes después de haber continuado la reacción.

La trabajabilidad de cualquier caucho abarca una multiplicidad de características que son difíciles de definir y depende en gran parte del equipo específico empleado en el procedimiento, así como de los aditivos de composición de

285318



caucho que pueden incorporarse en los polímeros de caucho.

Uno de los criterios utilizados es el grado de dispersión de los aditivos de composición de caucho, tales como arcilla, negro de humo, carbonato cálcico y análogos; la facilidad relativa con que pueden trabajarse el caucho y sus composiciones en masticadores tales como mezcladores Banbury y equipo análogo; la viscosidad Mooney del caucho bruto y de los cauchos compuestos; el aspecto de las cargas sueltas o agentes reforzadores después de las operaciones de molienda; y el aspecto del borde de la lámina molida; y la distancia de agarre máxima de molino para una banda voluntaria formada sobre el molino a varias temperaturas. Todas estas propiedades cualitativas son indicativas del término "trabajabilidad", que, por lo demás, es indefinible.

Las composiciones de acuerdo con el invento muestran una trabajabilidad mejorada y pueden prepararse mezclando los dos componentes esenciales de estas composiciones, es decir, el elastómero de alto peso molecular y el modificador de bajo peso molecular, de cualquier manera conveniente, por ejemplo por molienda en un molino de rodillos abierto, por tratamiento en un molino de tipo Banbury, por amasado conjunto, o mezclando soluciones (cemento) de las respectivas sustancias en un disolvente adecuado y separando los polímeros mixtos del disolvente por evaporación del disolvente o por precipitación, por ejemplo, por contacto con vapor de agua o agua o por medio de un líquido orgánico, tal como un alcohol, éter o cetona. Como es natural, la mezcla puede formarse también in situ en un procedimiento de polimerización especialmente diseñado para este fin.

Quando se desea la vulcanización, se modifica la mezcla

285318



después con azufre y/u otros agentes de vulcanización y un
coadyuvante de sulfuración, y, si se desea, con ácido esteá-
rico y/u óxido de cinc como constituyentes complementarios.
Igualmente; la mezcla puede contener cualquiera de los pig-
5 mentos usuales o cargas o ambas cosas. El negro de humo, y
particularmente el negro de horno en las proporciones de, por
ejemplo: 25 - 60 % en peso de la mezcla total, es un ingredien-
te opcional de las mezclas de acuerdo con el presente invento.
La mezcla así compuesta se somete luego a vulcanización por
10 calentamiento a 121 - 204° C durante 5 - 120 minutos, siendo
el tiempo de calentamiento más corto cuando es más alta la
temperatura dentro de los límites especificados.

La proporción de azufre conviene que sea entre 0,5 - 6
%, preferiblemente entre 1 - 3 %, en peso, de la cantidad de
15 los polímeros presentes. Si se utiliza un coadyuvante de vul-
canización o sulfurización, debe estar presente, de preferen-
cia, en una cantidad entre 0,01 y 3 partes, aproximadamente,
y mejor entre 0,5 - 2 % de la cantidad de los polímeros. El
ácido esteárico, si se utiliza, puede estar presente en la re-
20 lación de 1 - 10 partes de polímeros presentes. Además de ne-
gro de humo, puede emplearse arcilla, litargirio, baritas, áci-
do esteárico, harina de madera, linters de algodón, corcho
molido, verde de cromo, amarillo de cromo, sulfuro de plomo,
carbonato de plomo y cargas y pigmentos análogos, bien sea
25 solos o bien en varias mezclas.

Se ha encontrado, insospechadamente, que la proporción
de modificador de bajo peso molecular no degrada la "resisten-
cia en crudo" de la composición ni altera de modo apreciable
el resultado del vulcanizado.

30 Las composiciones del invento pueden comprender mezclas

285318



de los componentes elastómeros de alto peso molecular o los
elástomeros individuales, modificados en cada caso por la pre-
sencia de los aditivos de bajo peso molecular. Así, pues, las
composiciones pueden ser totalmente poliisopreno, totalmente
5 polibutadieno (estas composiciones representan la modificación
preferida del invento) o mezclas tales como caucho poliisopre-
no modificado con polibutadieno de bajo peso molecular; caucho
polibutadieno modificado con poliisopreno de bajo peso molecu-
lar; y mezclas más complejas.

10 El invento se ilustrará además por los siguientes ejem-
plos:

EJEMPLO I

Preparación de poliisopreno de bajo peso molecular: una
15 solución al 15 % de isopreno en isopentano se llevó a una tem-
peratura de 25 - 32° C. Se añadió butil(secundario)-litio en
una cantidad de, aproximadamente, 100 ppm. de catalizador ac-
tivo basadas en el peso de la carga total. Después de una con-
versión de 50 %, aproximadamente, del isopreno en polímero, se
20 terminó la polimerización por reacción con metanol en una can-
tidad equivalente a 100 ppm. del catalizador alcohol-litio. La
temperatura se controló por enfriamiento a reflujo. Luego se
inició otra vez la polimerización con una cantidad del mismo
catalizador equivalente al "terminador" (metanol) y se dejó
25 que continuara la reacción hasta ser completa. El producto
tenía una viscosidad intrínseca de 0,5 dl/g, aproximadamente
y, para varios ensayos individuales, un contenido de cis 1,4
entre 87 y 91 %, aproximadamente. La elevada carga de catali-
zador da como resultado el bajo peso molecular del producto
30 así obtenido. La viscosidad intrínseca está tratada en la

285318



obra de Flory "Principles of Polymer Chemistry", pagina 309 -
311.

La solución de tratamiento así obtenida (cemento) pue-
de mezclarse con el poliisopreno de alto peso molecular ob-
tenido según se describe en el Ejemplo II a continuación.

EJEMPLO II

Alimentación:

15 15,4 % isopreno
84,67 % isopentano
15,18 kg total

Catalizador:

Butil(normal)-litio activo, total añadido 2 ppm
(basado en la carga total).

15 Polimerización:

Temperatura de reacción = 58° C.
Tiempo de velocidad de reacción/2 = 75 min. (tiem-
po hasta 50 % de conversión de monómero).

Características del polímero:

20 93,4 % cis
13,1 I. V.
Sólidos finales = 13,9 % (90 % de conversión)

EJEMPLO III

25 Se realizaron experimentos comparativos con el poliiso-
preno normal de alto peso molecular y mezclas del mismo con
porcentajes variables de poliisopreno de bajo peso molecular
utilizando para este fin la técnica siguiente:

Se empleó una mezcla Banbury de 4 1/2 minutos para
30 un lote maestro de superficie de rodadura de negro 50 HAF con

285318



1953

negro de humo presente el principio, valorando las cualidades de elaboración del polímero con referencia no solamente a las características de vaciado de Banbury sino también de dispersión de negro de humo según se reflejan en la resistencia a la tracción y la sensibilidad a la supervulcanización.

	Composición	Vaciado de Banbury	Mooney compuesto	Clasificación Garvey	T _B , Kg/cm ² óptimo 2 x óptimo	
10	Caucho poliisopreno; V.I. 12,6; cis 93,3 %	muy pobre	91	2	210,9	140,6
	Mezcla, 10 % peso de poliisopreno 0,23 V.I.	pobre	84	6	210,9	196,8
15	Mezcla, 15 % peso de poliisopreno 0,49 V.I.	regular-bueno	79	10	210,9	182,8
	Mezcla, 20 % peso de poliisopreno 0,56 V.I.	excelente	65	14	210,9	196,8
20	Mezcla 50:50 de caucho natural: 85 % caucho poliisopreno y 15 % peso de poliisopreno 0,49 V. I.	bueno-excelente	59	16	- -	- -

EJEMPLO IV

En los ensayos aquí descritos, se empleó un pigmento blanco típico, silicato cálcico (Silene EF, 50 P % caucho), ya que se ha encontrado que este material es normalmente de incorporación lenta en comparación con sílice o arcillas. Se obtuvieron los siguientes datos:

285318 30



Composición	Tiempo de mezclado, min.	Vaciado de Banbury	Mooney compuesto	Clasificación Garvey
Poliisopreno, V.I. 12,6; 93,3 % cis.	14	pobre	75	4
Igual, peptizado con 2-benzamidotiofenato de Zn.	14	regular	54	5
Mezcla, 10 % peso de poliisopreno 0,5 V.I.	10	regular-bueno	77	7
Mezcla, 15 % peso de poliisopreno 0,5 V.I.	11	regular-bueno	57	9

EJEMPLO V

Se prepararon mezclas Banbury que contenian caucho cis-polibutadieno mezclado con polibutadieno de bajo peso molecular. Se empleó la siguiente formulación:

	Partes % Caucho
Polibutadienos totales	100
Oxido de cinc	5
Acido esteárico	2
Fenil-beta-naftilamina	1
Negro de humo	50
Acidos resínicos	5

Se preparó una mezcla que contenia 84,3 % de caucho polibutadieno con una viscosidad intrinseca de 2,4 y un contenido de cis-1,4 de 96 %, modificado con 3 % de polibutadieno de bajo peso molecular, con una viscosidad intrinseca de 0,88 dl/g.; 8,5 % de un polibutadieno que tenia una viscosidad intrinseca de 0,34 dl/g. y 4,2 % de un polibutadieno con una viscosidad intrinseca de 0,22 dl/g. Se preparó una mezcla B a partir de 85 % en peso de un caucho polibutadieno que

2853.8



tenia una viscosidad intrínseca de 2,7 y un contenido de cis 1,4 de 96 % y 15 % en peso de un polibutadieno con una viscosidad intrínseca de 0,50 y un contenido de cis 1,4 de 88 %.

Se prepararon controles para las mezclas A y B empleando la formulación anterior, a excepción de que contenían únicamente los polímeros de mayor peso molecular. En el molino Banbury, ambas mezclas acusaron un comportamiento mejor en comparación con los controles correspondientes. Cuando se descargaron las mezclas eran suaves y brillantes en comparación con los controles que eran secos y correosos. Se obtuvieron mayores eficiencias de mezclado como se vió por las mediciones de temperatura y de fuerza. Los datos siguientes muestran el comportamiento mejor en molino y extrusor para las mezclas.

Compuesto	Molino, 15,24 cm a 70° C	Índice Garvey ^{a)}
Mezcla A	Banda voluntaria a 0,063 cm	13 a 98 g/min.
Control A	Sin banda	7 a 58 g/min.
Mezcla B	Banda voluntaria a 0,127 cm Banda marginal a 0,165 cm	12 a 66 g/min.
Control B	Sin banda	7 a 64 g/min.

a) 16 es el óptimo, 4 el más pobre

EJEMPLO VI

Se compararon 3 formulaciones en ensayos de elaboración en gran escala. Estas formulaciones fueron como sigue:

285318



	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
CB ^{a)} : CN ^{b)}	100 % CB	3 : 1	100 % CB
15 % de CB de bajo p.mol. añadido ^{c)}	No	NO	Si
5 <u>Partes % de caucho</u>			
Polímero	100	100	100
Negro de humo HAF	55	55	55
Acido esteárico	3	3	3
Resina de petróleo	3	3	3
10 N-isopropil-N'-fenil-p-fenileno-diamina	2	2	2
Extracto aromático de petróleo.	5	5	5
Oxido de cinc	5	5	5

15 a) CB = polibutadieno con una viscosidad intrínseca de 244 y un contenido de cis 1,4 de 96 %.

b) CN = caucho natural

c) El CB de bajo peso molecular tiene V.I. de 0,42; contenido de cis 1,4 de 90,4 %.

20 Se verá, por la tabla anterior, que la muestra C estaba constituida totalmente por caucho butadieno, sin adición alguna de fracción de bajo peso molecular; la muestra D era una mezcla de 3 partes de este caucho butadieno con una parte de caucho natural; y la muestra E era una combinación de 15 % de poli-
25 butadieno de bajo peso molecular con 85 % en peso del caucho butadieno. La tabla siguiente presenta los datos obtenidos en la elaboración de estos compuestos.

285318



Muestra No.	C	D	E
Mogney bruto	41	41	29
Mooney compuesto	61	61	46
Vaciado Banbury			
5 Aspecto	Regular	Regular	Muy bueno
Negro de humo suelto	Poco	Considerable	Muy poco
Bordes de hoja laminada	Buenos	Buenos	Buenos
Distancia de agarre max. 15,24 cm. para banda vo- luntaria.			
352 C	0,254	0,190	0,563(max.)
702 C	0,076	0,101	0,165
10 1202 C	0,063	0,076	0,152
Distancia de agarre max. 25,40 cm. para banda vo- luntaria.			
352 C	0,317	0,457	0,762(max.)
702 C	0,254	0,635	0,762(max.)
1202 C	0,279	0,381	0,508
15 Extrusión de molde Garvey			
Contorno	4	2+	4
Bordes	4	3	4
Superficie	3+	4	3+
Angulos	4	4	4
Total	15+	13+	15+

Los resultados de la tabla anterior muestran que la mezcla que contiene el polibutadieno de bajo peso molecular se clasifica en primera línea en la trabajabilidad a todas las temperaturas ensayadas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 23 de febrero de 1.962 con el número 175.340 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



285318

NOTA

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

10 1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones cauchoides, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden un homopolímero o copolímero elastómero de alto peso molecular constituido por diolefinas conjugadas C_4 y/o C_5 y que tiene una viscosidad intrínseca entre 1,5 y 20 y un contenido de cis 1,4 de 85%, por lo menos, y un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular constituido
15 por diolefinas conjugadas de C_4 y/o C_5 y que tiene una viscosidad intrínseca entre 0,1 y 1,0, siendo la relación ponderal entre polímero de alto peso molecular y polímero de bajo peso molecular entre 95 : 5 y 70 : 30.

20 2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, según las cuales el polímero de alto peso molecular tiene un contenido de cis 1,4 entre 85 y 97 %.

25 3ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el polímero de bajo peso molecular tiene un contenido de cis 1,4 de 80 %, por lo menos.

4ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, según las cuales el polímero de bajo peso molecular tiene un contenido de cis 1,4 comprendido entre 85 y 95 %.

5ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-

285318



dicaciones precedentes, según las cuales el polímero de bajo peso molecular tiene una viscosidad intrínseca comprendida entre los límites de 0,35 y 0,75.

5 6º.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales la relación ponderal entre polímero de alto peso molecular y polímero de bajo peso molecular está comprendida entre 90 : 10 y 75 : 25.

7º.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales tanto el polímero de alto peso molecular como el polímero de bajo peso molecular son poliisopreno cis 1,4.

8º.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, según las cuales tanto el polímero de alto peso molecular como el polímero de bajo peso molecular son polibutadieno cis 1,4, teniendo el primero una viscosidad intrínseca entre los límites de 1,5 y 8.

9º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones cauchoides caracterizadas porque las mismas comprenden una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones precedentes y un caucho natural en una relación ponderal de 75 : 25 a 25 : 75.

10º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones cauchoides.

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

285318

30 MAY 1963



Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1963

D. A.
Aberto de Echeburu
Por Poder

Arth