



303979

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

por "PROCEDIMIENTO PARA COMPONER PREPARADOS PIGMENTARIOS CON CERA POLIETILENICA O CERA POLIPROPILENICA COMO MATERIAS DE VEHICULO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILIA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Para teñir los más diversos substratos, se utilizan con ventaja pigmentos, o sea colorantes que son insolubles, o siquiera insolubles para los fines prácticos, no sólo en el agua, sino también en diversos disolventes orgánicos, con objeto de impedir una ulterior emigración, o aún decoloración, de los colorantes. Pero entonces suele presentarse la dificultad de distribuir fina y uniformemente un polvo de pigmento en el substrato correspondiente. Para superar esta dificultad se recurre con frecuencia en la práctica a preparados pigmentarios en los que un pigmento
- 5.
- 10.

303979

11



- en forma concentrada está distribuido en una materia de vehículo adecuada. A un preparado pigmentario de esta índole deben plantearse, naturalmente, diversas exigencias, para que pueda cumplir su finalidad. Así, por ejemplo, el pigmento, de una parte, debe tener ya buena y uniforme distribución en el preparado, y la materia de vehículo, de otra parte, debe ser apropiada para el objeto propuesto, es decir, compatible con el substrato que finalmente se ha de teñir y fácil de incorporar a él.
- 5.
10.                   A menudo se incorpora el pigmento a la materia de vehículo mediante un tratamiento de amasamiento o laminación, y de este modo cabe lograr, sobre todo con una duración suficientemente prolongada de la operación de amasamiento, una distribución satisfactoria del pigmento en la materia de vehículo del preparado pigmentario. Sin embargo, siguen existiendo todavía muchas materias de vehículo que se comportan desfavorablemente en este aspecto.
- 15.
- En vista de la importancia cada vez mayor de las poliolefinas en el sector de los plásticos, y en particular del polietileno y el polipropileno, ha surgido la necesidad de preparados pigmentarios que tengan buena compatibilidad con tales plásticos. Resulta muy natural la idea de emplear para este fin las propias poliolefinas como materias de vehículo para los preparados pigmentarios. Con todo, tales preparados no han dado plena satisfacción.
- 20.
- 25.
- Ahora se ha descubierto que se logran mejores efectos en diversos sentidos si se componen preparados pigmentarios con cera de polietileno o de polipropileno como materia de vehículo, procediendo a moler con una materia de vehículo de dicha índole un pigmento en suspensión acuosa, en un dispositivo desmenuzador provisto de
- 30.



11 SEP

303979

cuerpos de molturación sólidos.

5. En concepto de ceras de polietileno pueden emplearse los muchos productos conocidos que normalmente se obtienen por pirólisis de polietileno de peso molecular elevado y que se hallan en el comercio con diversas denominaciones.

10. Las ceras de polipropileno que conforme a este invento pueden emplearse en concepto de materia de vehículo se obtienen, por ejemplo, mediante calentamiento de polipropileno isotáctico a temperaturas de unos 250 a 400°C, por ejemplo unos 15 minutos por lo menos a temperaturas de unos 350 a 400°C o bien durante unos 30 a 120 minutos a temperaturas más bajas dentro del intervalo antes indicado. El calentamiento puede efectuarse aquí excluyendo el oxígeno del aire o sin excluirlo.

15. En comparación con el polipropileno isotáctico empleado como material de partida, las ceras de polipropileno obtenidas de él manifiestan propiedades totalmente discrepantes, por cuanto, por ejemplo, las fusiones que de ellas se hacen presentan viscosidad mucho menor y los productos sólidos muestran menos dureza.

20. Pese a la modificación química y física, indudablemente intensa, respecto a las materias de partida, estas ceras tienen todavía excelente compatibilidad con el polipropileno isotáctico.

25. En calidad de pigmentos pueden emplearse en el procedimiento aquí expuesto pigmentos inorgánicos y orgánicos conocidos. De los pigmentos inorgánicos cabe citar particularmente el óxido de titanio, los óxidos de hierro,



303079

- los pigmentos de cadmio y las diversas variedades de hollín, como por ejemplo el negro de humo de aceite o el de gas. Entre los pigmentos azoicos, por ejemplo los que contienen dos grupos azoicos en una molécula de colorante azoico. Pueden utilizarse además muchísimos pigmentos antraquinónicos, en parte también verdaderos colorantes de tina, y aún cabe recurrir a los conocidos colorantes ftalocianínicos clorados y no clorados. Por último, cabe señalar todavía los pigmentos de la serie dioxazínica, de la serie antracridónica, de la serie dioxazínica, de la serie perilentetracarboxidiimídica y de la serie perinónica. La proporción cuantitativa entre el pigmento y la cera de polietileno o de polipropileno se elige convenientemente tal que la parte de pigmento en el preparado final asciende del 25 al 75%. El límite inferior no es crítico, por cuanto un contenido demasiado escaso de pigmento sólo es desdeñable por motivos económicos, en tanto, que el contenido demasiado alto de pigmento se asocia con frecuencia a un empeoramiento de la finura de distribución, por lo que, según los requisitos que se impongan respecto a la finura de distribución, no debe pasarse de un contenido de pigmento del 60 al 65%.

- Para el procedimiento aquí expuesto pueden utilizarse también, si se quiere, mezclas de diversos pigmentos en vez de un pigmento solo, o mezclas de diversas ceras en vez de una cera de polietileno o polipropileno.

La realización del procedimiento para efectuar la composición aquí expuesta, o sea la molturación en suspensión acuosa, resulta sencilla. Pueden utilizarse, a voluntad, molinos corrientes de bolas o de rodillos. Sin embargo, sirven con ventaja los molinos en los que una carga de bolas de vidrio, bolas de porcelana o bolas seme-



303979

- jantes, o también una carga de piedras de sílice dura y similares, es puesta en movimiento por un agitador adecuado. Una circunstancia común a estas modalidades de dispositivos desmenuzadores es que los cuerpos auxiliares de la molturación tienen relativa libertad de movimiento y pueden realizar acciones tanto fricativas como percusoras.
- 5.

- En el procedimiento aquí expuesto es importante la circunstancia de que se realiza en suspensión acuosa. Esto aporta la ventaja, por ejemplo, de que pueden utilizarse sin más tortas de prensa constituidas por pigmentos húmedos de agua. Con tal objeto puede cargarse el dispositivo molturador, por ejemplo, con la cantidad deseada de pigmento y de cera de polipropileno y añadirse luego alrededor del doble. por lo menos, de agua, calculado en relación a la cantidad de materia sólida. La cantidad de agua no es crítica en este caso y puede llegar, por ejemplo, hasta 20 veces la cantidad de materia sólida.
- 10.
- 15.

- El orden de sucesión al agregar al molino los diversos componentes no es crítico; así, en ocasiones puede con ventaja añadirse primeramente el agua y sólo después las substancias sólidas. La cera de polietileno o de polipropileno se añade convenientemente en forma de polvo. El tamaño de los granos no es crítico en tal caso, pero resulta convenientemente elegirlo muy por debajo del tamaño de los cuerpos molturadores.
- 20.
- 25.

- El hecho de emplear agua en calidad de medio de molturación líquido ofrece todavía otra ventaja: la de excluirse el riesgo de incendio, con frecuencia enojoso cuando se utilizan líquidos orgánicos no acuosos. En muchos casos pueden añadirse con ventaja pequeñas cantidades de
- 30.



303979

- líquidos orgánicos, en particular de los de poder humectante relativamente alto, como los alcoholes alifáticos de solubilidad en agua sólo limitada, por ejemplo el alcohol amílico; pero la cantidad añadida ha de ser extremadamente pequeña, del orden de unos porcentajes, en relación al agua. Asimismo pueden agregarse los humectantes catiónicos, aniónicos o no ionógenos ordinarios. No son necesarias en este procedimiento, y aún pueden resultar perjudiciales, cantidades considerables de humectante como las que se emplean a menudo para las molturaciones acuosas.
- 5.
- 10.

Con la molturación acuosa que acaba de exponerse se produce por una parte un desmenuzamiento normal del pigmento y, por otra parte, el pigmento emigra hacia dentro de la cera molturada contemporáneamente.

- 15.
- Terminada la molienda, cuya duración, naturalmente, depende de la finura que se desee para el pigmento, de la finura del pigmento de partida y de otros factores, y en el curso de la cual está indicada la refrigeración del dispositivo molturador, el preparado puede acabarse de manera sencilla. Puede filtrarse simplemente la suspensión acuosa, lavar con agua y luego secar el filtrado con precaución, por ejemplo en el secador de vacío.
- 20.

- Los preparados aquí expuestos pueden utilizarse para los más diversos objetos en que existe compatibilidad suficiente entre la cera de polietileno o polipropileno y el substrato que se ha de teñir. Así, por ejemplo, los preparados aquí expuestos pueden servir para teñir masas destinadas al procedimiento de moldeo por inyección y que constan fundamentalmente de polietileno o polipropileno, Pero también son utilizables, por ejemplo, para teñir clo-
- 25.
- 30.



ruro de polivinilo ablandado y caucho y se prestan en particular para los procedimientos que, como el de moldeo por inyección, no actúan con medios arrancadores de viruta.

5. Dado que cabe lograr una finura de pigmento muy extremada, estos preparados son aptos también para teñir en la hilatura las fibras de polietileno o de polipropileno.

10. En comparación con los métodos, citados al principio, de componer mediante amasamiento esos preparados pigmentarios, por el procedimiento aquí expuesto se alcanza una distribución más fina del pigmento en la masa de vehículo, y esto resulta en un mejor rendimiento tintóreo del pigmento utilizado. El empleo de las ceras en lugar de las propias poliolefinas de peso molecular elevado tienen diversas ventajas: así, respecto a la facilidad de incorporación a las masas que se han de teñir, lo mismo que respecto a la obtención de mayor grado de finura en la distribución del pigmento.

20. A continuación se describe en primer término la preparación de ceras de polipropileno, que se pueden utilizar bien, por ejemplo, en el procedimiento aquí expuesto. En los ejemplos propiamente dichos se describe la manera de componer los preparados pigmentarios aquí referidos.

25. I Preparación sin excluir el oxígeno atmosférico:

Sirve de material de partida el polipropileno isotáctico de peso molecular elevado, insoluble hasta el 94,4% en n-heptano y se presenta un punto de fusión de 165° aproximadamente en el banco calefactor



5. de Kofler. Se funde el polipropileno y durante 30 minutos se le mantiene a 330°C. Agitando, se deja enfriar la masa, que se ha vuelto poco viscosa y se obtiene un granulado ceroso. Se muele éste, con adición de hielo seco (anhídrido carbónico sólido), en un molino de mazos. Se cierne el producto por un tamiz de 0,5 mm y se obtiene un polvo de color ligeramente pardusco, que presenta un punto de fusión de 138°C aproximadamente.

10. II. Preparación en atmósfera de nitrógeno:

- a) Se mantiene a 300°C durante 30 minutos el polipropileno expuesto antes. Después de la elaboración final que antes se ha descrito, la cera presenta un punto de fusión de 149°C aproximadamente.
15. b) Se mantiene a 300°C durante 90 minutos el polipropileno mencionado antes. Se obtiene un punto de fusión de 141°C aproximadamente.
- c) Se mantiene a 350°C durante 30 minutos el polipropileno mencionado antes. Se obtiene un punto de fusión de 128°C aproximadamente.
20. d) Se mantiene a 400°C durante 20 minutos el polipropileno mencionado antes. Se obtiene un punto de fusión de 112°C aproximadamente.

25. Todas las ceras de polipropileno que aquí se han expuesto son aptas para componer preparados pigmentarios de acuerdo con el procedimiento reivindicado. También se puede reemplazar por polietileno o polipropileno una pequeña parte de la cera polipropilénica.

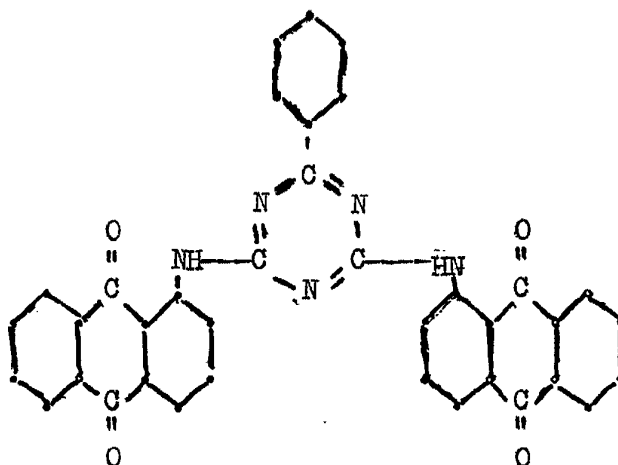


363-78

En los ejemplos que siguen las partes significan en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5. EJEMPLO 1.

En un molino de atrición se muele durante 12 horas una mezcla de 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I, 10 partes del colorante pigmentario amarillo de la fórmula



5.

y 120 partes de agua. Se deposita la molienda, junto con el agua utilizada para lavar el dispositivo molturador, en un filtro de succión, se separa por succión, se lava brevemente con agua y se seca la torta de filtro a 90° en el secador de vacío. Luego se cierne el material seco por un tamiz de 1 mm de luz de mallas.

15.

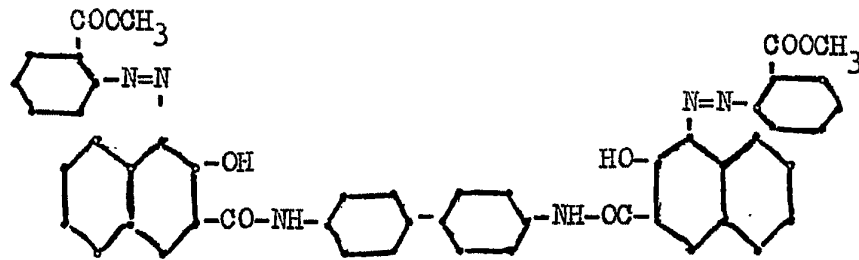


303000

5. El producto puede utilizarse para teñir polipropileno en la masa. 0,05 partes del preparado se mezclan con 100 partes de granulado de polipropileno y se extruye una vez a 240°. Se obtiene una cinta amarilla, transparente y de color homogéneo, que contiene el colorante pigmentario en distribución fina y uniforme.

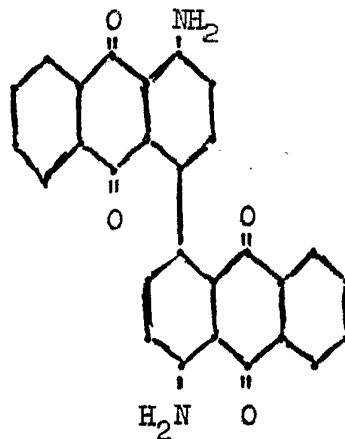
10. Se obtienen resultados iguales por lo que atañe a la distribución fina y homogénea del preparado colorante si, actuando de la manera antes expuesta, se usan en lugar del colorante pigmentario amarillo los cuerpos tintóreos siguientes:

El colorante pigmentario rojo de la fórmula



El colorante pigmentario rojo de la fórmula

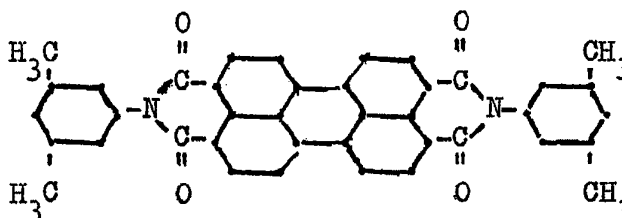
15.



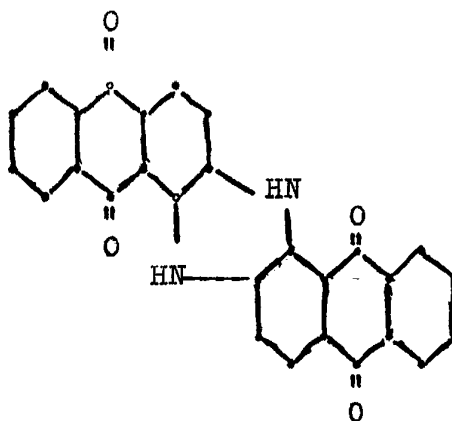


303979

El colorante pigmentario rojo de la fórmula



El colorante pigmentario azul de la fórmula

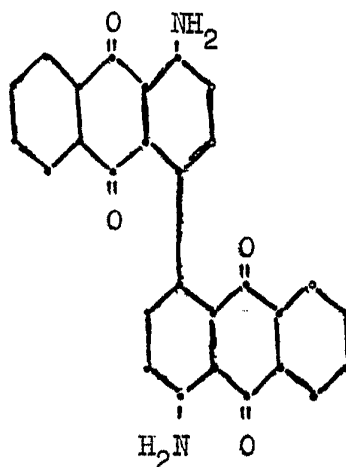


EJEMPLO 2.

5. En un molino de atrición se muele durante 12 horas una mezcla de 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I, 10 partes del colorante pigmentario rojo de la fórmula



303979



5. y 120 partes de agua. Se deposita la molienda en un filtro de succión, se lava con agua y se seca en el armario de vacío a 90°. El material secado se cierne por un tamiz de 1 mm y se obtiene así un polvo de grano blando, el cual puede utilizarse para teñir el cloruro de polivinilo blando procediendo, por ejemplo, de la manera siguiente.

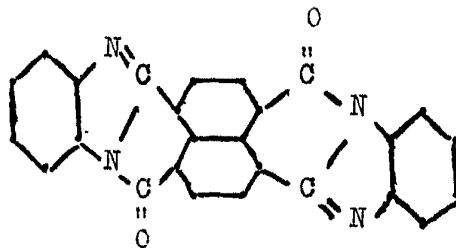
10. En una calandria de 2 cilindros se mezclan durante 5 minutos, a 150°, 0,08 partes del preparado pigmentario, 13,3 partes de cloruro de polivinilo y 7,2 partes de ftalato de dioctilo y se estiran formando un velo. Se obtiene una hoja transparente, teñida de un azul rojizo intenso, que contiene el colorante en distribución muy fina y uniforme.

15. Se obtienen resultados semejantes o iguales por lo que aña a la distribución homogénea y fina del pigmento en el preparado colorante si, en lugar del colorante pigmentario rojo, se emplean los siguientes cuerpos tintóreos:



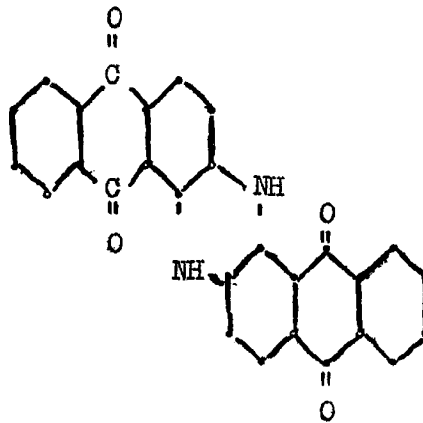
303979

Colorante pigmentario anaranjado de la fórmula



forma trans

Colorante pigmentario azul de la fórmula



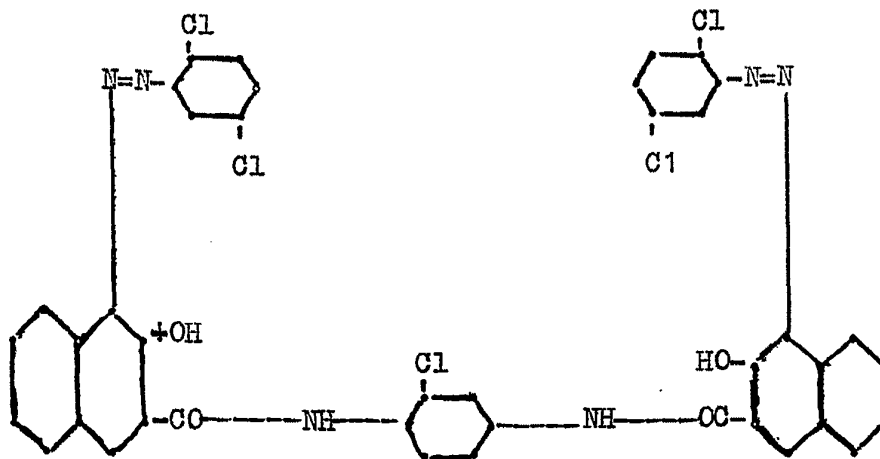
5.

EJEMPLO 3.

En un molino de atrición se muele durante 12 horas una mezcla de 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I, 10 partes del colorante pigmentario rojo de la fórmula



303979



5. y 120 partes de agua. Se deposita la molienda en un filtro de succión, se lava con agua y se seca en el armario de vacío a 90°. Se cierne con un tamiz de 1 mm de luz de mallas y se obtiene así un producto de grano blando, apto para teñir el polietileno en la masa, por ejemplo de la manera siguiente:

10. En una calandria de dos rodillos se laminan a 160°, durante 5 minutos, 0,04 partes del preparado con 20 partes de polietileno de baja presión. Se obtiene un velo transparente, coloreado de rojo, que contiene el colorante en distribución muy fina y homogénea.

15. Se obtienen preparados colorantes de comportamiento parecido o igual por lo que atañe a la homogeneidad y finura de distribución en el medio de aplicación, si,



1964

303979

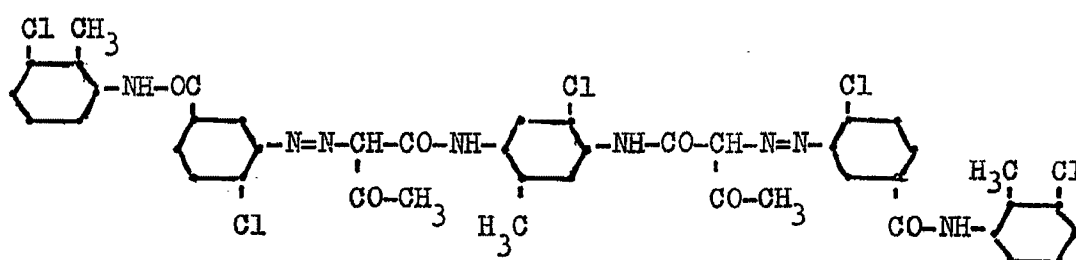
en lugar del colorante pigmentario rojo, se emplean los cuerpos tintóreos siguientes:

beta-cuproftalocianina,

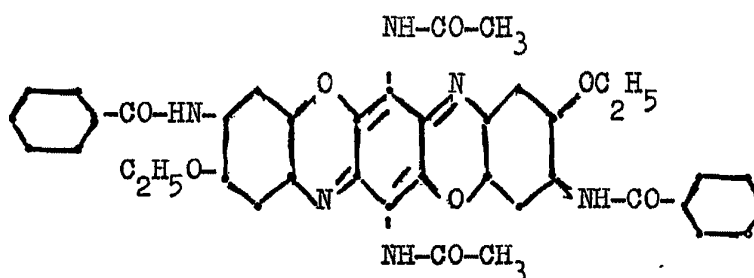
4,4'-7,7'-tetraclorotiindigo

5. alfa-quinacridona,

colorante pigmentario amarillo de la fórmula



colorante pigmentario violado de la fórmula



10. EJEMPLO 4.

En un molino de atrición se muele durante 12 horas una mezcla de 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I, 10 partes de policloro-



303879

5. cuproftalocianina verde, 2 partes de alcohol amílico y 118 partes de agua. Se deposita la molienda en un filtro de succión, se lava con agua y se seca en el secador de vacío a 90°. Luego se cierne con un tamiz de 1 mm y se obtiene un polvo de grano blanco. Este preparado puede utilizarse como sigue para teñir el polietileno en la masa:

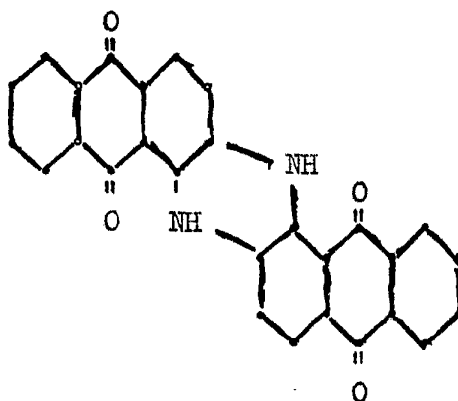
10. En una calandria de dos rodillos se laminan a 160°, durante 5 minutos, 0,04 partes del producto con 20 partes de polietileno de baja presión. Se obtiene un velo transparente, teñido homogéneamente de verde, que contiene el colorante en distribución muy fina.

15. Si en lugar del alcohol amílico se emplean 2 partes de alcohol n-butílico y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene en la tintura del polietileno de baja presión con el preparado un resultado muy semejante.

EJEMPLO 5.

En un molino de atrición se muele durante 12 horas una mezcla de 100 partes del colorante azul de la fórmula

20.





303979

- finamente pulverizado, y 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I, finamente pulverizada, con 120 partes de agua. Se deposita la molienda en un filtro de succión, se separa por succión, se lava
5. brevemente con agua y se seca a 85° en el secador de vacío. El material seco se cierne con un tamiz de 1 mm de luz de mallas y se utiliza como sigue para teñir polietileno en la masa:
- En una calandria de dos rodillos se laminan a 150°, durante 5 minutos, 0,04 partes del preparado con 20
10. partes de polietileno de baja presión. Se obtiene un velo transparente, teñido de azul, que contiene el colorante en distribución muy fina y homogénea.
- Se obtienen tñnturas iguales o muy parecidas si, en lugar de la cera polipropilénica anterior, se emplean
15. las ceras polipropilénicas preparadas en atmósfera de nitrógeno, por ejemplo los productos obtenidos por el procedimiento IIIa o IIIc. La utilización de estas ceras se efectúa igualmente en forma pulverizada, que se logra moliendo con hielo seco y cerniendo por un tamiz de 0,5 mm.
20. EJEMPLO 6.
- En un molino de atrición se muele tal como se ha explicado en los ejemplos precedentes una mezcla de 8 partes de hollín de aceite, 12 partes de la cera polipropilénica pulverizada obtenida según el procedimiento I y 120 partes de agua.

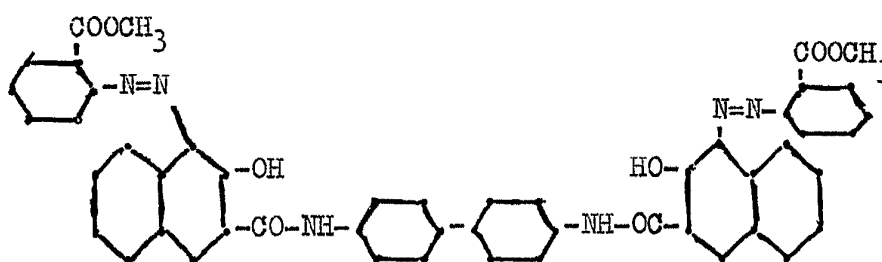


5. 0,05 partes del preparado obtenido se laminan a 150° en una calandria de dos rodillos, durante 5 minutos, con 20 partes de polietileno de baja presión. Se obtiene un velo de color negro, que contiene el colorante en distribución muy fina y homogénea.

10. De la misma manera se muele una mezcla de 14 partes de dióxido de titanio, forma rutilo, 6 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I y 120 partes de agua. La tintura con 0,03 partes del preparado obtenido en 20 partes de polietileno de baja presión da un velo blanco teñido homogéneamente.

EJEMPLO 7.

15. En un molino de atrición se muele durante 12 horas, refrigerando con agua, una mezcla de 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I, 10 partes del colorante pigmentario rojo de la fórmula



20. molido finamente, y 120 partes de agua. Se deposita la mollienda en un filtro de succión, se separa por succión, se lava brevemente con agua y se seca a 85° en el secador de vacío. La materia seca puede utilizarse como sigue para teñir en la masa el polietileno:



5. En una calandria de dos rodillos se laminan a 150<sup>o</sup>, durante 5 minutos, 0,04 partes del producto con 20 partes de polietileno de baja presión y 1 parte de dióxido de titanio, forma rutilo. Se obtiene un velo teñido de rojo, que contiene el colorante en distribución muy fina y homogénea.

10. Si la molturación acuosa anterior se efectúa con adición de 0,1 o 0,5 partes de sal sódica del dispersante que se obtiene mediante condensación de ácido naftalín-beta-sulfónico con formaldehído y en lo demás se procede de la misma manera, se obtienen, laminando el preparado con polietileno de baja presión, tinturas que contienen el colorante en distribución muy fina y uniforme y que en intensidad de colorido son iguales o aún algo más fuertes.

EJEMPLO 8.

15. Se compone el preparado colorante, conforme al Ejemplo 7, moliendo la mezcla de 10 partes del colorante pigmentario rojo, 10 partes de cera polipropilénica y 120 partes de agua.

20. Luego se laminan 0,08 partes de este preparado, 13,3 partes de cloruro de polivinilo, 7,2 partes de ftalato de dioctilo y 1 parte de dióxido de titanio, forma rutilo, en una calandria de dos rodillos, durante 5 minutos y a 150<sup>o</sup>, formando un velo. Se obtiene una hoja teñida de rojo, que contiene el colorante en distribución muy fina y uniforme.

25. Se obtienen preparados de resultado tintóreo igual o muy parecido en el cloruro de polivinilo blando si la molturación acuosa anterior se realiza con adición de 10 partes de alcohol isopropílico o 0,4 partes de alco-



3979

hol laurico o 0,1 partes del producto de actuación de 15 moles de óxido de etileno y 1 mol de alcohol cetílico o 0,4 partes de una solución acuosa al 30% del clorhidrato de monooleildietiletilendiamina.

5. EJEMPLO 9.

10. En un molino de atrición se muele, refrigerando con agua, una mezcla de 34,3 partes de una torta de prensa de policloro-cuproftalocianina con un contenido seco del 29,2%, 10 partes de la cera polipropilénica obtenida según el procedimiento I y 96 partes de agua, durante 12 horas. Se deposita luego la molienda en un filtro de succión, se lava brevemente con agua y se seca a 85° en el secador de vacío. El producto puede utilizarse para teñir el cloruro de polivinilo blando según las prescripciones del 15. ejemplo 8. Se obtiene una hoja verde, que contiene el colorante en distribución muy fina y uniforme.

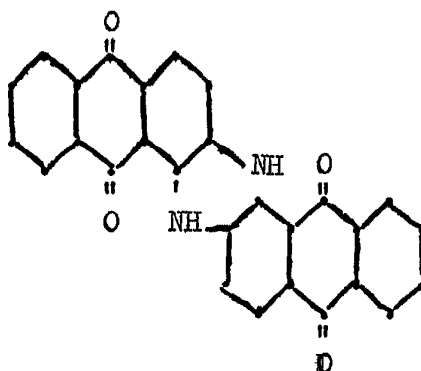
Se obtienen preparados de resultado tintóreo igual o muy parecido en el cloruro de polivinilo blando si, la molturación acuosa anterior se realiza con adición de 2 partes o 5 partes de alcohol amílico.

20. EJEMPLO 10.

25. En un molino de atrición se muele durante 12 horas una mezcla de 10 partes de la cera polietilénica "A-C Polyethylene 629" (producto de la firma Allied Chemical, de Estados Unidos), de punto de fusión 103° aproximadamente, 10 partes del colorante pigmentario azul de la fórmula



33379



5. y 120 partes de agua. Se deposita la molienda en un filtro de succión, se lava con agua y se seca a 90° en el secador de vacío. Cerniendo por un tamiz de 1 mm se obtiene un polvo azul de grano suave. Este preparado puede utilizarse para teñir en la masa el polietileno:

10. En una calandria de dos rodillos se laminan a 160°, durante 5 minutos, 0,04 partes del producto con 20 partes de polietileno de baja presión. Se obtiene un velo transparente, teñido homogéneamente de azul, que contiene el colorante en distribución muy fina.

Se obtienen iguales resultados con Epolene N-10, de la firma Eastman Kodak, que presenta un punto de reblandecimiento de 111° y una densidad de 0,93.



303879

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 11 268/63 del 12 de septiembre de 1963, 11 269/63 del 12 de Septiembre de 1963 y 10 645/64 del 14 de Agosto de 1964, existiendo en todas ellas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento paracomponer preparados pigmentarios con cera polietilénica o cera polipropilénica como materia de vehículo, que se caracteriza por molerse un pigmento en suspensión acuosa con una materia vehicular de dicha índole en un dispositivo desmenuzador provisto de cuerpos de molturación sólidos.

10.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por elegirse un dispositivo desmenuzador en el que los cuerpos de molturación se ponen en movimiento por medio de un agitador.

15.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza por emplearse una cera polipropilénica con punto de fusión de 110° a 15° aproximadamente.

20.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, que se caracteriza por el hecho de que la cera polipropilénica se ha obtenido mediante calentamiento de polipropileno isotáctico.



1 SEP. 1964

303979

5. Procedimiento para componer preparados pigmentarios con cera polietilénica o cera polipropilénica como materias de vehículo.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 23 hojas, foliadas y escritas a máquina por una -sola de sus caras.

Madrid, a 11 de Septiembre de 1964

p.a. JAIME ISERN

P. P.

*Jaime Isern*