



320165

P-30.702

A 86898
U.S. 416.874 - IJ (AMS)

54 FEB. 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 30 de Noviembre de 1965, con el nº 320.165

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO ACRILICO"

=====

El presente invento concierne a la curtición del cuero.

Es ya conocido que diversas pieles o cueros pueden ser curtidos por la aplicación de poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) o de copolímeros de estos ácidos. Estos materiales pueden ser utilizados como el exclusivo agente de curtición o pueden ser utilizados como agentes de precurtición o de recurtición, precediendo o siguiendo respectivamente a la aplicación de otros agentes de curtición tales como cromo, zirconio, taninos naturales y agentes de curtición sin-

5

10



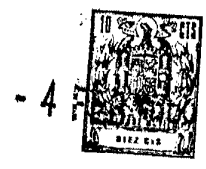
- 4 FEB 1964

téticos. La utilización de estos agentes tiene sin embargo una importante desventaja, en el hecho de que frecuentemente comunica un grano quebradizo al cuero y éste ocurre incluso en algunos casos con pieles fuertemente engrasadas o impregnadas con líquido graso. La mayor parte de los agentes de curtición sintéticos no originan agrietamiento de esta manera incluso cuando son aplicados sin impregnar con líquido graso. Las composiciones constituidas por el agente de curtición y el agente de impregnación con líquido graso, tal como un aceite, tiene la desventaja de que hay una fuerte separación entre el aceite y la composición al almacenar durante unos pocos días.

Es un objeto del presente invento proporcionar una nueva composición que tiene propiedades ventajosas de curtición. Se ha descubierto que dichas composiciones de curtición pueden ser preparadas utilizando un polímero acrílico.

Más específicamente, el invento crea un procedimiento para preparar dicho polímero acrílico, que comprende polimerizar ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de un catalizador de polimerización y, optativamente, un agente de transferencia de cadena, caracterizado por el hecho de que tanto dicho catalizador de polimerización como dicho agente de transferencia de cadena son solubles en agua, y 80 a 90% en peso de dicho ácido acrílico y/o de dicho ácido metacrílico son copolimerizados en un medio acuoso con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de un aceite animal o vegetal.

El ácido insaturado utilizado en la preparación del polímero es preferiblemente de 75 a 100% de ácido meta-



crílico y de 25 a 0% respectivamente de ácido acrílico, y generalmente es más práctica, desde el punto de vista del coste y la efectividad, la utilización de ácido metacrílico exclusivamente. La cantidad de aceite sulfatado utilizado en la preparación del polímero es de 10 a 20% en peso del monómero ácido. Preferiblemente, la cantidad de dicho aceite es de aproximadamente 15 a 20%, basado sobre el peso del monómero.

El aceite sulfatado con el que es polimerizado el ácido insaturado es uno en el que la extensión de la sulfatación no ha sido tan grande que se eliminen completamente los puntos de insaturación en el producto. Así, la extensión de la sulfatación puede ser tal que elimine todos los puntos, excepto uno, de insaturación en el aceite. En los aceites que contienen también grupos hidroxilo, la sulfatación se puede ejercer exclusivamente sobre los grupos hidroxilo, dejando intactos esencialmente todos los puntos de insaturación, o la sulfatación puede convertir a la vez los grupos hidroxilo y parte de los grupos insaturados en sulfatos. Por ejemplo, en aceite de oliva, que contiene como constituyente principal un glicerido del ácido oléico, la sulfatación puede introducir grupos sulfato en uno o dos de los tres puntos de insaturación de la molécula de glicerido, dejando uno o dos de los grupos insaturados esencialmente intactos o sin modificar. Aunque se menciona el aceite de oliva, se pueden utilizar en su lugar cualesquiera de los otros aceites animales y vegetales que tienen uno o más gliceridos de ácidos insaturados con cadenas largas, por ejemplo de 12 a 20 átomos de carbón. Ejemplos de estos aceites incluyen: Aceite de almendra; nuez de haya; mosta-



za negra; nuez de candela; ricino; chaulmogra; hígado de bacalao; maíz; semilla de algodón; manteca de cerdo; linaza; menhaden o sáballo; patas de ganado vacuno; palma; cacahuete; semilla de adormidera; semilla de calabaza; semilla de colza; alazor; foca; sésamo; semilla de soja; esperma; girasol; tung(madera de china); nogal; ballena.

La preparación de los productos de sulfatación ya insaturados parcialmente de estos aceites es bien conocida y en efecto muchos están comercialmente disponibles.

La copolimerización se efectúa en un medio acuoso en el que es disuelto el aceite sulfatado, por ejemplo, a una concentración de 5 a 15% en peso. A esta solución se añade un iniciador de polimerización soluble en agua y, optativamente, un agente de transferencia de cadena soluble en agua. Una solución acuosa de un agente de transferencia de cadena, si se utiliza dicho agente, puede ser disuelta también directamente en el monómero y esta solución puede ser añadida entonces a la solución de aceite sulfatado y catalizador en el matraz. La solución de aceite sulfatado y catalizador (que puede contener también un agente de transferencia de cadena) puede ser mantenida a la temperatura ambiente o se puede elevar ésta hasta 97°C o incluso más (por ejemplo hasta el reflujo) y se puede mantener a la temperatura deseada mientras se añade el monómero ácido. La adición del monómero ácido da como resultado la copolimerización de dicho ácido con el aceite sulfatado insaturado produciendo el producto del presente invento, que es altamente eficaz como agente de curtición para el cuero y tiene la ventaja de efectuar el curtido sin comunicar agrietamiento al grado del cuero incluso sin impregnar con líquido graso

320165

- 4 FEB 1957

el cuero.

Las proporciones relativas del monómero ácido y del aceite sulfatado son de 80 y 90% en peso de monómero a 20 a 10% en peso respectivamente del aceite. Dicho de otra manera, la cantidad de monómero utilizado es de aproximadamente 4 a 8 veces la cantidad del aceite sulfatado. La proporción de iniciador es de 0,5 a 6% en peso del monómero. Ejemplos de iniciadores incluyen peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio.

La proporción del agente de transferencia de cadena depende del agente particular y de su efectividad en el control del peso molecular del copolímero. En general, la cantidad de agente de transferencia de cadena utilizado se corresponde con la cantidad del iniciador, de manera que da como resultado la producción de un copolímero que en forma ácida a una concentración aproximadamente del 33% en agua y a 25°C, tendrá una viscosidad dentro del margen de aproximadamente 15 a 300 poises. No se precisa agente de transferencia de cadena si la proporción de iniciador utilizado es suficientemente alta para producir un copolímero de bajo peso molecular dentro del margen especificado. Se estima que el margen de peso molecular más apropiado del producto está entre aproximadamente 5.000 y 50.000 de número medio. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen hidroxilaminas o sales de éstas, tales como sulfato de hidroxilamina, mercaptoetanol, mercaptopropanol, tioglicol, ácido tioglicólico, ácido ascórbico y ácido isoascórbico. El agente de transferencia de cadena puede ser utilizado en una cantidad de aproximadamente 0,2 a 3,5% en peso basado

320165



sobre el peso del monómero.

Los copolímeros del presente invento son solubles en agua y diluibles. Permanecen indefinidamente en solución sin una separación significativa del contenido en aceite y son capaces de curtir pieles o cueros sin comunicar agrietamiento al grano.

Para el fin de curtir cueros o pieles, el copolímero es disuelto en agua a una concentración de aproximadamente 5 a 40% en peso. Desde luego, el copolímero no necesita ser aislado de la solución acuosa en la que es preparado.

Dichas soluciones necesitan solamente ser ajustadas hasta la concentración deseada para su utilización en la curtición. Una sal, tal como cloruro de sodio o sulfato de sodio, es incluida en la solución de curtición a una concentración de 3 a 8% en peso. El líquido de curtición es introducido en un recipiente apropiado tal como el tambor de curtición convencional y entonces las pieles son introducidas en el tambor. Se determina generalmente el peso de las pieles con relación al peso del líquido para proporcionar aproximadamente 20 a 25% de agente de curtición activo basado sobre el peso de piel adobada en húmedo y aproximadamente 5 a 15% de sal, cuando se utiliza, sobre el peso de piel. La curtición se efectúa volteando la piel dentro del tambor o recipiente desde la temperatura ambiente hasta 35°C. pero no superior. Más comúnmente, la temperatura se puede extender entre 28 y 32°C. El volteado en el líquido de curtición se puede llevar a cabo durante un número de horas tal como de 4 a 24 horas.

Esta curtición puede ser seguida por una curtición



con agente mineral, con un agente de curtición de extracto vegetal, o con un agente de curtición sintético.

5 En la recurtición de pieles que han sido previamente curtidas con agente mineral, especialmente curtidas con cromo, curtidas con zirconio o curtidas por otros me-
10 dios, la concentración del copolímero puede ser de 1/2 a 10% en peso en el líquido de curtición. Generalmente, no se utiliza sal en este líquido de curtición y la cantidad del líquido de curtición con relación al cuero parcialmente
15 curtido tratado con él es tal que proporciona aproximadamente 1% a 5% del copolímero basado sobre el peso de cuero al cromo húmedo. Esto significa que para proporcionar 3% sobre el cuero se habrá de utilizar 200%, basado sobre el peso del cuero, de un líquido que contiene 1-1/2% del copolímero.

La composición de curtición del presente invento se puede utilizar para el tratamiento de todos los tipos de pieles y cueros, tales como cueros de caballo, cuero de vaca, cuero de cabra, cuero de cordero, cuero de chivo, cu-
20 ero de cerdo y similares. Los productos curtidos están adaptados para su utilización en todos los tipos de cuero tales como zapatos, en suelas y partes superiores, prendas de vestir, forros, tapicería y cueros industriales.

25 Para ayudar a los técnicos en la materia a practicar el presente invento, se sugieren a título de ilustración los siguientes modos de operación, estando las partes y porcentajes en peso y estando las temperaturas en °C salvo que se indique específicamente lo contrario.

1) Se preparan 3 soluciones como sigue:

320165



Solución A: 312 g de aceite de ricino sulfatado acuoso (234 g de aceite real); 1.860 ml de agua desionizada.

5 Solución B: 1.200 g de ácido metacrílico (AMA); 168 ml de solución acuosa de hidroxilamina (6,0 g de H.A. real).

Solución C: 52 g de peróxido de hidrógeno acuoso (35%) (18 g de H₂O₂ real); 600 ml de agua desionizada.

10 La solución A es calentada en un recipiente de reacción de vidrio a 90°C. Las soluciones B y C son añadidas de forma gradual simultáneamente en un periodo de 50 minutos por medio de dispositivos apropiados, tales como embudos de goteo, para alimentar el recipiente de reacción, manteniendo la temperatura entre 89 y 93°C. La mezcla es
15 calentada durante una hora y media más a 90°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Seguidamente es enfriada mientras se agita a 70-75°C. Entonces se añade 0,1% de fenol (basado sobre el producto) y se continúa la agitación durante otros 15 minutos, a 70-75°C.
20 La solución de copolímero al 33,1/3% de sólidos pesa 4268 g y tiene una viscosidad de 33 poises a 25°C (viscosímetro Brookfield LVF, husillo nº 3, a 12 r.p.m.).

2) Curtido de piel adobada.

25 Se colocan en una botella 38 g de piel adobada de becerro. A esto se añade una solución de curtición compuesta por:

27 g del material de curtición anterior con 33-1/3% de sólidos obtenida en 1), 3,8 g de NaCl y 76 ml de agua.

30 Esta botella es cerrada y es agitada en una máqui-

na de agitación durante 24 horas. Seguidamente, se añaden 1,5 g de acetato de sodio y la botella es agitada durante 3 horas más; seguidamente el líquido es evacuado. La piel es lavada concienzudamente con agua, se impregna con líquido 5 graso con una mezcla de 0,3 g de Texol N (un aceite de patas de ganado vacuno sulfatado comercial), 0,08 g de aceite de patas de ganado vacuno, y 57 ml de agua, es agitada durante una hora, es alisada o extendida y secada, y finalmente es humedecida y estirada y ablandada.

10 Se obtiene una excelente pieza de cuero blanco que muestra una sobresaliente resistencia a la luz y muy buenas características de envejecimiento.

3) Se preparan dos soluciones:

Solución A: 105 ml de agua y 1,75 g de persulfato de amonio.

15 Solución B: 50 g de ácido metacrílico (AMA) y 13 g de aceite de esperma sulfatado acuoso (10 g de aceite real).

La solución A es calentada a 90°C. Se añade la solución B a la solución A durante un período de 40 minutos. 20 La mezcla es agitada durante 1-1/2 horas a 90-95°C. Se añaden entonces 1,5 g de hidróxido de amonio (28% de NH₃) seguido por agitación durante 15 minutos más a 90-95°C. La masa es agitada mientras se enfría aproximadamente a 70°C. El producto es una solución de copolímero al 35% en sólidos. 25 A 25°C y una concentración de 33%, éste tiene una viscosidad de 70 poises.

320165



4) Recurtición de cuero al cromo:

Se colocan en una botella 23 g de piel de becerro curtida al cromo. A esto se añade una solución de curtición compuesta de: 2,5 g de la solución al 35% de agente de curtición anterior obtenida en 3) y 46 ml de agua.

Esto se agita en una máquina de agitación durante 1- $\frac{1}{2}$ horas. Seguidamente se escurre el líquido, y el cuero resultante es lavado concienzudamente. Finalmente es extendido, secado, humedecido y estirado y ablandado. El cuero obtenido muestra una excelente plenitud o cuerpo, y está bien blanqueado, siendo muy superior al cuero al cromo que no había sido recurtido. El cuero muestra también una excelente resistencia a la luz y excelentes propiedades de envejecimiento.

5) Se preparan 3 soluciones:

Solución A: 160 ml de agua; 2,0 g de sulfato de hidroxilamina y 26 g de aceite de patas de ganado vacuno sulfatado acuoso (20 g de aceite real).

Solución B: 100 g de ácido metacrílico (AMA).

Solución C: 3,3 g de peróxido de hidrógeno (al 30%) y 50 ml de agua.

La solución A es calentada a 90°. Se añaden entonces las soluciones B y C gradual y simultáneamente durante un período de 40 minutos mientras se agita. Entonces se añaden rápidamente 0,7 g de H₂O₂. La mezcla es agitada durante 1-1 $\frac{1}{2}$ horas más a 90-95°C. Entonces se añade una solución de hidróxido de amonio (2 g de NH₃ al 28% + 4 ml de H₂O) durante un período de 1 minuto. La mezcla es agitada durante 20 minutos más a 90-95°C y después, mientras se continúa la agitación, es enfriada aproximadamente a 70°C. El producto es

320165

una solución al 35% en sólidos del copolímero. A 25°C y 33% de concentración, tiene una viscosidad de 40 poises.

6) Recurtición de cuero curtido con zirconio.

5 Se colocan en una botella 41 g de piel de becerro curtida con zirconio. A esto se añade una solución de curtición compuesta de:

6,8 g de la solución al 35% de agente de curtición anterior de 5) y 82 ml de agua.

10 Esto se agita durante 3 horas. El líquido es evacuado y el cuero es lavado concienzudamente. Entonces es impregnado con líquido graso con 1,64 g de Albinoil 300 W (un aceite de patas de ganado vacuno sulfatado comercial) y 0,41 g de aceite en 63 ml de agua; finalmente es extendido, 15 secado con costra, humedecido y estirado y ablandado. El cuero blanco obtenido muestra una excelente plenitud y color.

7) Se preparan 3 soluciones:

20 Solución A: 190 ml de agua; 30 ml de solución de hidroxilamina-1,02 de H.A. real; y 26 g de aceite de bacalao sulfatado acuoso (20 g de aceite real).

Solución B: 90 g de ácido metacrílico (AMA) y 10 g de ácido acrílico (AA).

25 Solución C: 2,9 g de peróxido de hidrógeno (al 35%) y 50 ml de agua.

30 Se calienta la solución A a 90°C. Se añaden las soluciones B y C simultáneamente durante un período de 40 minutos. Se añaden 0,5 g de H₂O₂ (al 35%) rápidamente. Se agita durante 1½ horas más a 89-92°C. Se sigue agitando mientras se enfría a aproximadamente 70°C. El producto es



una solución al 30,5% de copolímero de ácido. A 25°C y una concentración de 33%, tiene una viscosidad de 35 poises.

8) Precurtición de cuero curtido con mineral.

5 Se colocan en una botella 41 g de piel de becerro adobada. A esto se añade una solución de curtición compuesta de: 6,9 g de la solución al 30,5% de agente de curtición obtenida en 7); 4,1 g de NaCl y 82 ml de agua.

10 Esto se agita durante 18 a 20 horas. El cuero precurtido seguidamente de la manera normal con 9,9 g de sulfato básico de zirconio. Después de la curtición, la piel es lavada concienzudamente y es impregnada con líquido graso con 1,64 g de Albinoil 300 W y 0,41 g de aceite de patas de ganado vacuno en 63 ml de agua. Finalmente, 15 la pieza es extendida, secada con costra, humedecida y estirada y ablandada.

El cuero obtenido muestra excelentes plenitud y color.

9) Se preparan 2 soluciones:

20 Solución A: 200 ml de agua; 13 g de aceite de soja sulfatado acuoso (10 g de aceite real) y 0,25 g de peróxido de lauroilo.

Solución B: 50 g de ácido metacrílico (AMA), 50 ml de agua y 1,5 g de mercaptoetanol.

25 Se calienta la solución A a 90°C. Se añade la solución B durante un período de 45 minutos. Una hora más tarde, se añade una solución de 0,8 g de persulfato de amonio en 7 ml de agua. Se agita durante 1 hora a 90°C. (± 1°C). Se sigue agitando mientras se enfría a 34-40°C.

30 Se extrae en vacío un peso de destilado de 107 g; el peso



de la solución de copolímero final es de 212 g (aproximadamente 28% de sólidos). A 25°C y 33% de concentración, tiene una viscosidad de 34 poises.

5 10) Recurtición de piel de becerro curtida con cromo con un agente de curtación polímero y un agente de curtación vegetal.

10 Se coloca en una botella una pieza de 30 g de piel de becerro curtida con cromo. A ésto se añade una solución de curtación que comprende: 1,8 g de la solución al 28% del agente de curtación anterior de 9), y 60 ml de agua.

15 Esto se agita durante 2 horas; seguidamente el líquido es evacuado y la pieza curtida es lavada o enjuagada. Seguidamente se añade la siguiente solución: 1,2 g de polvo de quebracho y 60 ml de agua.

20 Esto se agita durante 2- $\frac{1}{2}$ horas y el líquido es evacuado; seguidamente la pieza es lavada concienzudamente y es impregnada con líquido graso con 0,60 g de aceite de patas de ganado vacuno sulfatado en 45 ml de agua, y finalmente es extendida, secada, humedecida y estirada y ablandada. Se obtiene una excelente pieza de cuero, que muestra un color muy ligero, una resistencia a la luz superior, y buena plenitud y redondez o curvatura.

25 11) Las soluciones de copolímero de ácido y aceite sulfatado de aproximadamente 30% de concentración se obtienen repitiendo el procedimiento 7) excepto en que el aceite de bacalao sulfatado es reemplazado por a) aceite de ricino sulfatado; b) aceite de patas de ganado vacuno sulfatado;



c) aceite de esperma sulfatado y d) aceite de soja sulfatado.

Cada una de las soluciones de copolímero resultantes puede ser utilizada para curtición, recurtición o precurtición tal como en cualquiera de los procedimientos 2), 4), 6), 8) y 10).

12) a) Se obtienen soluciones de copolímero de ácido y aceite sulfatado de aproximadamente 30% de concentración, repitiendo el procedimiento 7) excepto en que la solución B es reemplazada por una mezcla de 75 g de ácido metacrílico y 25 g de ácido acrílico.

b) Se repite la parte a) excepto en que el aceite de bacalao sulfatado es reemplazado por: a) aceite de ricino sulfatado; b) aceite de patas de ganado vacuno sulfatado; c) aceite de esperma sulfatado y d) aceite de soja sulfatado.

Cada una de las soluciones de copolímero resultantes puede ser utilizada para curtición, recurtición o precurtición tal como en cualquiera de los procedimientos 2), 4), 6), 8) y 10.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 8 de Diciembre de 1964, bajo el número 416.874, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

320165



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento para la preparación de un polímero acrílico que comprende polimerizar ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de un catalizador de polimerización y, optativamente, un agente de transferencia de cadena, caracterizado por el hecho de que tanto dicho catalizador de polimerización como dicho agente de trans-
10 ferencia de cadena son solubles en agua y 80 a 90% en peso de dicho ácido acrílico y/o dicho ácido metacrílico son copolimerizados en un medio acuoso con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de un aceite animal
15 o vegetal.

 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la copolimerización se efectúa a una temperatura que varía entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo de la mezcla de copolimerización.
20

 3.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de ácido metacrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de ricino.



- 4 FEB

4.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de ácido metacrílico con un producto de sulfatación insaturado de aceite de patas de ganado vacuno.

5 5.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de ácido metacrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de esperma de ballena.

10 6.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de ácido metacrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de bacalao.

15 7.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de ácido metacrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de soja.

20 8.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de una mezcla de al menos 75% en peso de ácido metacrílico y hasta 25% en peso de ácido acrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de ricino.

25 9.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de una mezcla de al menos 75% en peso de ácido metacrílico y hasta 25% en peso de ácido acrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de patas de ganado vacuno.

30 10.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de una mezcla de al menos 75% en peso de ácido metacrílico y hasta

320165



25% en peso de ácido acrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de esperma de ballena.

5 11.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de una mezcla de al menos 75% en peso de ácido metacrílico y hasta 25% en peso de ácido acrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de bacalao.

10 12.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por copolimerizar 80 a 90% en peso de una mezcla de al menos 75% en peso de ácido metacrílico y hasta 25% en peso de ácido acrílico con 20 a 10% en peso de un producto de sulfatación insaturado de aceite de soja.

15 13.- Un procedimiento para la preparación de un polímero acrílico.

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

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

Madrid, 10 JUN 1966
P.A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder

320165