

331476

P.- 33.011-

P.4595 Sp.

MAY 1976

CO8 F 29/1 ; CO8 D 9/00 ; CO8 D 9/68  
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 22 de septiembre de 1.966 con el n.º 331.476

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

SECCION TECNICA
CLASIFICACION L.I.C.
CLASE C 08
SUBCLASE D

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ

N.V. entidad holandesa establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA ELASTOMERA".

La presente invención se refiere a la preparación de composiciones de ciertos copolímeros de bloque termoplásticos elastómeros, combinados con ciertas alfa-olefinas polimerizadas.

5

Los recientes desarrollos en el campo de elastómeros sintéticos han tenido como resultado el descubrimiento de una nueva clase de materiales que tienen las propiedades de esfuerzo-deformación de un caucho vulcanizado, pero que no requieren vulcanización química para conseguir estas propiedades. En estos materiales es típica la estructura:

10

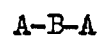
tura:

A-B-A



5 donde cada A es un bloque polímero de un hidrocarburo monovinil-arómico tal como estireno, mientras que B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico conjugado. Aunque estos materiales tienen propiedades elastómeras sorprendentemente extraordinarias sin ser vulcanizados, y se pueden tratar en el equipo con que solo se manipulan normalmente los materiales termoplásticos, poseen ciertas limitaciones cuyo perfeccionamiento sería una ventaja material. Tal perfeccionamiento permitiría el uso de estos nuevos elastómeros en muchos campos en los que ahora es limitado. Por ejemplo, los materiales tienen la misma sensibilidad al ataque por la intemperie y el ozono que se experimenta con otras sustancias elastómeras, tales como los cauchos SBR normales o cauchos de dieno conjugado, en general. 10 Aunque esta sensibilidad se puede reducir en parte por la presencia de ciertos antioxidantes y antiozonantes, esto deja mucho que desear. Además, dado que estos cauchos auto-vulcanizables no están reticulados químicamente, son indudablemente sensibles a la acción de un cierto número de disolventes orgánicos. Esto produce la disolución, o debilitación e hinchamiento, de las composiciones que los contienen. Por tanto, sería una ventaja material si se pudiera reducir sustancialmente esta sensibilidad a los disolventes. 15 20

25 Según la presente invención, se proporcionan composiciones perfeccionadas de elastómero termoplástico, que comprenden un copolímero de bloque que tiene la fórmula general:



30 donde cada A es un bloque polímero, elegido independientemente, de un hidrocarburo monovinil-arómico, teniendo di-



cho bloque polímero un peso molecular medio comprendido entre 8.000 y 45.000, y B es un bloque polímero de un hidrócarburo diénico conjugado, teniendo dicho bloque polímero un peso molecular medio comprendido entre 35.000 y 150.000, siendo el contenido total de bloque polímero A menor que el 38% en peso del copolímero de bloque; y, por cada 100 partes en peso de dicho bloque copolímero, de 15 a 50 partes en peso de un polímero de al menos una alfa-olefina que tenga 2 ó 3 átomos de carbono por molécula.

Según aspectos preferidos de la invención, la alfa-olefina polimerizada es un polietileno que tiene un peso específico a 23°C comprendido entre 0,85 y 0,97, y preferiblemente entre 0,90 y 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

Otro aspecto preferido de la invención comprende la utilización de una composición que comprende 100 partes en peso del copolímero de bloque que tiene la configuración:

poliestireno-polibutadieno-poliestireno junto con de 20 a 40 partes en peso de un polietileno que tiene un índice de fluidez o fusión comprendido aproximadamente entre 0,4 y 10, a 190°C. El peso específico preferido de estas gamas restringidas de polietileno es de aproximadamente 0,91 a 0,93 g/cm<sup>3</sup> a 23°C.

Según la invención, se ha hallado inesperadamente que tales composiciones presentan una resistencia notablemente perfeccionada a la oxidación, ozonólisis y disolventes, sin afectar materialmente a las propiedades de esfuerzo-deformación del copolímero de bloque. Según aspectos preferidos de la invención, la alfa-olefina polimerizada es polietileno que tiene un peso específico a 23°C comprendido



entre 0,85 y 0,97, y preferiblemente entre 0,90 y 0,93.

5 Cuando en la presente Memoria descriptiva y reivindicaciones de hace referencia al peso específico del polietileno, este se determina por la norma ASTM D 1505, y se expresa en  $\text{g/cm}^3$ , determinado a  $23^\circ\text{C}$ . Las referencias al índice de fluidez contenidas en la Memoria aluden a determinaciones hechas según la norma ASTM D 1238, determinado a  $190^\circ\text{C}$ .

10 La presencia del polietileno en las composiciones de copolímero de bloque ha originado un sorprendente perfeccionamiento de la resistencia de estas últimas a la ozonólisis, oxidación y sensibilidad a los disolventes. Preferiblemente, los pesos específicos del polietileno usado, tal como se miden a  $23^\circ\text{C}$ , están comprendidos entre 0,85 y 15 0,97, particularmente entre 0,90 y 0,93.

Las poli(alfa-olefinas) se definen aún más por su índice de fluidez. Dado que la presente invención proporciona composiciones que tienen esencialmente las mismas propiedades de esfuerzo-deformación que los copolímeros de 20 bloque elastómeros, se prefiere que los índices de fluidez de las poliolefinas usadas estén comprendidos entre 0,2 y 30; por encima de aproximadamente 30, los polímeros tienen menor peso molecular y, aunque proporcionan a las composiciones una aptitud perfeccionada para tratamiento, lo hacen 25 sacrificando algo ciertas propiedades físicas deseables. Se obtienen los resultados óptimos cuando las propiedades de flujo, por ejemplo el punto de ablandamiento, viscosidad en masa fundida, etc, son similares para tanto la poli(alfa-olefina) como el copolímero de bloque.

30 Se prefiere emplear proporciones de aproximadamen-



te 20 a 40 partes en peso de poli(alfa-olefina) por 100 partes en peso de copolímero de bloque. Si se utilizan cantidades menores de aproximadamente 15% en peso, no se obtiene el máximo beneficio en relación con la protección frente a la ozonolisis, oxidación y sensibilidad a los disolventes, aunque se observan perfeccionamientos. Con más de aproximadamente 50 partes en peso de polietileno se producen composiciones que no tienen las propiedades elastómeras deseadas en la presente invención. Esto es especialmente cierto con los materiales de índice de fluidez relativamente bajo, que son generalmente los que tienen pesos moleculares relativamente altos. A medida que aumenta el índice de fluidez del polietileno, también aumenta en cierta medida la proporción que se puede incorporar en las composiciones de la invención, sin alcanzar una naturaleza objetivamente frágil, que se desea evitar.

Las composiciones se pueden modificar con aceites extensores compatibles. Así, las composiciones pueden comprender de 0 a 100 partes en peso de un aceite extensor de polímeros compatible, de 0 a 100 partes en peso de cargas tales como pigmentos, pigmentos reforzantes o polímeros tales como poliestireno, 100 partes en peso del copolímero de bloque antes descrito, y de 15 a 50 partes en peso de los polietilenos de que se trata. El bloque B de polímero diénico conjugado, del copolímero de bloque, puede tener entonces un peso molecular medio comprendido aproximadamente entre  $Y(350-1500)$ , donde Y es un número comprendido entre las partes en peso del copolímero de bloque, y la suma de las partes en peso de aceite extensor, si lo hay, más el peso del copolímero de bloque. En efecto, esto significa



que el peso molecular medio del bloque elastómero central del copolímero de bloque se puede aumentar el aumentar las proporciones de aceite extensor.

5 Cuando en la presente invención se hace referencia a pesos moleculares medios de los copolímeros de bloque, se entenderá que se alude a los pesos moleculares medios determinados preferiblemente por medidas de viscosidad intrínseca, ya que están relacionadas gráficamente con los pesos moleculares osmóticos. Estos están próximamente  
10 coordinados con los pesos moleculares obtenidos por análisis de muestras del polímero con los grupos finales trititados, retirándose las muestras y tratándose con metanol trititado en cualquier etapa dada del procedimiento de polimerización, como se desee. Por ejemplo, los pesos moleculares de los bloques de poli(hidrocarburo vinil-aromático)  
15 se pueden determinar retirando una muestra al final de cada operación del procedimiento de polimerización en bloque por el que se forma el primer bloque de poli(hidrocarburo vinil-aromático), tratándose en este momento el bloque polímero terminado en litio con metanol trititado, con lo que  
320 el radical litio es reemplazado por tritio, y determinando luego cuantitativamente el tritio, preferiblemente en un contador de destellos.

25 El bloque elastómero central se puede preparar partiendo de hidrocarburos diénicos conjugados tales como isopreno, butadieno y similares, aunque se prefieren el isopreno y butadieno. Los bloques finales no elastómeros de hidrocarburos monovinil-aromáticos comprenden especialmente estireno, viniltolueno y vinilxileno, aunque se prefiere  
30 el estireno. Así, las especies preferidas son poliesti-



reno-polibutadieno-poliestireno y poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

Los copolímeros de bloque que contienen poca configuración vinílica, o adición 1,2, se obtienen usando iniciadores a base de litio que sean capaces de ser utilizados en medios apolares, ya que se ha hallado que la utilización de otros iniciadores a base de litio, tal como hidrocarburos aromáticos dilíticos, requiere el uso de compuestos polares tales como éteres y similares, para permitir que haya una polimerización satisfactoria. Sin embargo, la presencia de incluso una pequeña cantidad de éter en la mezcla de reacción, promueve la formación de bloques centrales que tienen un contenido sustancialmente aumentado de vinilo, o adición 1,2, lo que afecta fuertemente a las propiedades de los productos así obtenidos. Por tanto, entre los catalizadores a base de litio útiles para este fin, cuando tiene importancia una estructura poco vinílica, se incluyen el litio metálico, alcohol-líticos y ciertos otros compuestos de litio descritos en la literatura y conocidos por las personas versadas en la materia. Se prefieren los compuestos de alcohol-litio, particularmente aquellos que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula, incluyendo butil-líticos, amil-líticos y sus homólogos. Para promover un bajo contenido de vinilo, se prefieren los disolventes hidrocarbonados inertes tales como alfa-olefinas o alcanos inferiores, aunque se pueden utilizar ciertos otros hidrocarburos aromáticos tales como benceno y similares. Se puede emplear hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano, y sus mezclas con aromáticos, por ejemplo benceno.

Como se ha dicho antes, estos copolímeros de blo-



que poseen la característica inigualada de ser "autocurables", es decir, el producto adopta las propiedades de un elastómero vulcanizado sin que realmente esté reticulado. En consecuencia, se pueden usar directamente después de su formación, sin vulcanización, y son potencialmente capaces de que les sea dada forma en aparatos de moldeo y extrusión de gran velocidad, tal como de moldeo por inyección. La proporción entre grupos terminales y grupos centrales, y el peso molecular de cada uno de los grupos, han sido cuidadosamente diseñados para promover tanto las propiedades necesarias para fines de moldeo por inyección como las necesarias para los polímeros elastómeros autovulcanizados.

Los elastómeros de la invención se pueden componer con materiales de composición de caucho, tales como pigmentos (por ejemplo negros de humo, dióxido de titanio, etc) y particularmente con aceites extensores compatibles, en cantidades de hasta 100 p% (partes en peso por 100 de caucho). Por otra parte, se pueden modificar con algunas proporciones restringidas de lubricantes de moldeo incompatibles, con el fin de perfeccionar sus características de moldeo. Los aceites extensores compatibles comprenden normalmente aceites hidrocarbonados cíclicos, especialmente aceites hidrocarbonados que tienen un contenido de hidrocarburos nafténicos relativamente grande. Las composiciones de la invención se pueden ajustar, respecto a propiedades físicas, por incorporación de 1 a 100 partes en peso, por 100 partes en peso de copolímero de bloque, de un poli(hidrocarburo aromático vinílico) tal como poliestireno o poli(alfa-metilestireno). Estos pueden tener cualquier peso molecular medio requerido, incluyendo los poliestirenos de



grado cristalino y los poliestirenos de alto impacto.

Los copolímeros de bloque que forman parte de la composición según la invención no solo son útiles por sí mismos, para formar piezas moldeadas por inyección, sino que se pueden emplear también para moldeo por soplado, moldeo a vacío, soplado de película, moldeo por compresión, extrusión, películas, revestimientos, revestimientos por pulverización, soportes de alfombras, látex, aditivos para otros cauchos, y similares.

10

Ejemplo 1

En los siguientes ensayos se empleó una composición de base en la que el copolímero de bloque tenía la configuración poliestireno-polibutadieno-poliestireno, siendo los pesos moleculares del polímero 14.000-53.000-14.000. La composición de base empleada fué la siguiente:

Componente	Partes en peso
Copolímero de bloque	100
Aceite extensor nafténico	25
20 Poliestireno de grado cristalino	25
Carga de carbonato cálcico	10
Carga de dióxido de titanio	5
Estabilizador, dibutilditiocarbamato de níquel	0,75

Esta composición de base se modificó con diversos porcentajes de un polietileno que tenía un peso específico igual a 0,92 y un índice de fluidez igual a 1,0.

En el primer ensayo se preparó un bucle doblado de una muestra moldeada por compresión, de 955 X 25,4 x 19,1 mm de sección transversal. Se utilizaron dos tipos de condiciones de ensayo: un ensayo de resistencia al ozono, en

30



cámara, en el que la concentración de ozono fué de 50 partes por cien millones y la temperatura de ensayo fué de 50°C. Este ensayo se denomina en las tablas siguientes "exposición en el interior". Un segundo ensayo comprendió la exposición de las muestras al aire, intemperie y luz solar y se denomina en las tablas siguientes "exposición en el exterior", experiencia según el ensayo ASTM D-518-44 ó en ensayo ASTM D-599-55. La siguiente Tabla 1 muestra los resultados obtenidos durante un ensayo de exposición en el interior, utilizando las muestras en forma de bucle doblado. Las clasificaciones numéricas incluídas en la tabla se basan en la magnitud y profundidad de las grietas, y son necesariamente clasificaciones visuales, siendo 10 la clasificación de una muestra en la que no aparecen grietas, mientras que el 0 indica una formación importante de grietas, con grietas que se extienden a través de las muestras.

Tabla 1

Ensayos con muestras en forma de bucle doblado

Exposición en el interior, horas	Poliétileno, p%*				
	0	5	10	20	40
96	8	4	5	10	10
168	7	2	3	10	10
360	6	2	3	10	10
1500	5,5	2	2,5	10	10

\* Partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de bloque.

Se aplicó el mismo ensayo a unas piezas de ensayo moldeadas por compresión, que tenían forma de H y se expusieron bajo un alargamiento del 25%. La tabla 2 muestra



la clasificación obtenida al exponer estas muestras bajo tensión.

Tabla 2

5 Piezas de ensayo T-50, moldeadas por compresión, estiradas al 25%

	<u>Exposición en el interior, horas</u>	<u>Poliuretano, p%</u>				
		<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>40</u>
10	96	5	6	7	10	10
	168	5	5	6	9	10
	360	5	6	6	9	10
	1500	4	6	6	10	10
15	<u>Exposición en el exterior, días</u>					
	14	9	9	10	10	10
	25	9	9	10	10	10
	71	5	6	9	10	10

20 El tercer ensayo comprendió la exposición de muestras extruídas que tenían sección transversal oval, exponiéndose las muestras en forma de bucles de 20 cm. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos por exposición de tales muestras.

Tabla 3

25 Muestras extruídas, 3,2 x 11,1 mm, sección transversal oval, bucles de 20 cm

	<u>Exposición en el interior, horas</u>	<u>Poliuretano, p%</u>				
		<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>40</u>
30	96	8	8	10	10	10
	168	8	8	10	10	10
	360	7	6	10	10	10
	1700	5	6	10	10	10



Los ensayos anteriores indican que la presencia de polietileno proporcionó unperfeccionamiento sustancial, tanto en resistencia al ozono como en resistencia a la oxidación. Esto se observará en cada tipo de muestra estudiada y bajo ambos tipos de condiciones de ensayo. También se observará que bajo ciertas condiciones, como en la Tabla 1, las muestras que contienen cantidades de polietileno menores que las especificadas según la presente invención, produjeron en la realidad resultados peores que en la composición de base no modificada.

### Ejemplo 2

Se extruyó un cierto número de las anteriores composiciones, y se ensayaron las propiedades físicas del extruído. Los datos, resumidos en la siguiente Tabla 4, muestran que la resistencia a la tracción, módulo y alargamiento permanecen sustancialmente iguales que los de la composición de base, siendo la composición de base la empleada en el Ejemplo 1.

Tabla 4

Propiedades de esfuerzo-deformación de composiciones de polietileno y copolímero de bloque

Polieti- leno añadido, p%	Resisten- cia de rotura a la trac- ción kg/cm <sup>2</sup>	Módu- lo al 10%	Módu- lo al 300%	Módu- lo al 500%	Alargamiento de rotura, %	Dureza Sho- re A
0	120	150	600	900	820	62
5	113	125	600	850	780	65
10	113	155	700	950	800	65
20	134	135	750	1050	780	70
40	113	175	800	1050	750	80



### Ejemplo 3

Se modificó la composición de base descrita en el anterior Ejemplo 1, reemplazando el poliestireno de grado cristalino por el mismo polietileno descrito en dicho ejemplo. Luego se ensayó la sensibilidad a los disolventes de tanto la composición original como la composición modificada, por inmersión en diversos disolventes y aceites. Así, al sumergir en gasolina durante 24 horas, la composición original se desintegró, mientras que la composición con polietileno conservó su forma y tenía una resistencia a la tracción igual a  $91,5 \text{ kg/cm}^2$ .

En ausencia de polietileno, la composición del Ejemplo 1 fué ablandada o disuelta drásticamente por acetona o benceno heptano al 50/50. La sustitución del poliestireno de la composición por de 25 a 50 partes de polietileno produjo un perfeccionamiento espectacular de la resistencia a estos disolventes.

### Ejemplo 4

Se hicieron ensayos comparativos, por exposición tanto en el interior como en el exterior, utilizando las condiciones descritas en el Ejemplo 1, indicándose a continuación la formulación.

	Partes en peso	
	Muestra A	Muestra B
Poliestireno-polibutadieno-poliestireno, peso molecular 14.000-53.000-14.000	100	100
Aceite mineral nafténico	25	25
Polietileno, peso específico 0,92; índice de fluidez, 1,0	0	50
Carga de carbonato cálcico	10	10
Carga de dióxido de titanio	5	5
Estearato de cinc	0,25	0,25



La formulación difiere de la utilizada en el Ejemplo 1, en que no contiene poliestireno. En los ejemplos comparativos no hay antiozonantes presentes. Las clasificaciones obtenidas tras exposición en el interior y en el exterior se indican en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5  
Ensayos de exposición

	<u>Exterior</u>	<u>Exposición,</u> <u>días</u>	<u>Muestra</u>	
			<u>A</u>	<u>B</u>
10	Partes de polietileno		0	50
			<u>Clasificación</u>	
	Ensayo de bucle doblado	21	4	10
	Ensayo de bucle doblado	39	0	10
	Ensayo T-50, alargamiento del 25%	21	2	10
	Ensayo T-50, alargamiento del 25%	39	0	10
15	<u>Interior</u>	<u>Exposición,</u> <u>horas</u>		
	Ensayo de bucle doblado	4	7	10
	Ensayo de bucle doblado	15	1	10
	Ensayo de bucle doblado	800	0	10
	Ensayo T-50, alargamiento del 25%	4	6	10
	Ensayo T-50, alargamiento del 25%	15	0	10
	Ensayo T-50, alargamiento del 25%	800	0	10

20 Por las anteriores clasificaciones, se observará que, en ausencia de polietileno, la formulación se deteriora rápidamente, tanto en los ensayos de exposición en el interior como en el exterior. Por otra parte, cuando hubo polietileno presente no tuvo lugar cambio apreciable en las  
25 muestras, durante todos los periodos de ensayo, en exposición tanto en el interior como en el exterior.

Ejemplo 5

30 Se prepararon mezclas de un copolímero de bloque y de dos tipos diferentes de polietileno, formando



compuestos transparentes y sin pigmentar, que no contenían ningún antiozonante. Las formulaciones se indican a continuación.

5	Formulación	Partes en peso			
		Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
	Poliestireno-polibutadieno-poliestireno, peso molecular 9.000-45.000-9.000	100		100	100
	Polietileno, peso específico 0,92, índice de fluidez 1,0		100	20	
10	Polietileno, peso específico 0,92, índice de fluidez 2,0				20

Estas formulaciones se sometieron al ensayo de exposición en el interior que implica muestras bajo alargamiento del 25%. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos, que indican que la combinación del copolímero de bloque con el polietileno produjo una estabilización total del polímero de bloque, dentro del periodo de ensayo. De hecho, se observará que las clasificaciones fueron mayores para las mezclas que para el polietileno, cuando se ensayó sólo.

20

Tabla 6

Exposición en el interior

25	Exposición, horas	Clasificación			
		A	B	C	D
Ensayo T-50, alargamiento del 25%	1	7	10	10	10
Ensayo T-50, alargamiento del 25%	53	0	8	10	10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 24 de septiembre de 1.965, con el número 490.098, se acoge a los beneficios

30

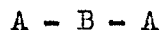


del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

W O T A

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:

1.- Un procedimiento para la preparación de una composición termoplástica elastómera, caracterizado porque 15 a 20 partes en peso de un polímero de al menos una alfa-olefina que tiene 2 ó 3 átomos de carbono por molécula se mezclan con 100 partes en peso de un copolímero de bloque que tiene la fórmula general:



en la que cada A es un bloque polímero independientemente seleccionado de un hidrocarburo monovinil-aromático, teniendo dicho bloque polímero A un peso molecular medio comprendido entre 8.000 y 45.000, y B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico conjugado, teniendo dicho bloque polímero B un peso molecular medio comprendido entre 35.000 y 150.000, siendo el contenido total de bloque polímero A menor que el 38% en peso del copolímero de bloque.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero de alfa-olefina se utiliza un polietileno que tiene una densidad a 23°C comprendida entre 0,85 y 0,97 g/cm<sup>3</sup>.



3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza un polietileno que tiene una densidad a 23°C comprendida entre 0,90 y 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

5 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza un polímero de una alfa-olefina que a 190°C tiene un índice de fusión comprendido entre 0,2 y 30.

10 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza la poli (alfa-olefina) en una cantidad de entre 20 y 40 partes partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque.

15 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza un copolímero de bloque que tiene la fórmula general A - B - A, en la que cada A es un estireno polimerizado y B es un butadieno polimerizado o un isopreno polimerizado.

20 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, además, se mezclan de 1 a 100 partes en pesode un hidrocarburo monovinil-aromático polimerizado con 100 partes en peso del copolímero de bloque que tiene la fórmula general A - B - A.

25 8.- Un procedimiento para la preparación de una composición termoplástica elastómera.

31



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

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

31 MAY. 1938

Madrid,

P.A.

*Alfonso de Eizaga*

5

LJM.