

338154

CASE U.605



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE ETILENO-BUTADIENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., domiciliada en MILANO (Italia), 31 Foro Buonaparte.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos copolímeros insaturados de etileno y butadieno. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos copolímeros insaturados de etileno y butadieno que manifiestan cristalinidad a los rayos X y en los que las unidades butadiénicas tienen en esencia estructura 1,4 trans. La copolimerización de mezclas de etileno y diolefinas conjugadas (en particular, butadieno o isopreno) para formar productos cristalinos se ha descrito ya en la literatura. Por ejemplo, en la patente alemana número



1967

= 2 =

338154

- 1,144.924 se describía la polimerización de dichas mezclas con ayuda de catalizadores obtenidos, en particular, a base de  $TiCl_4$  y compuestos de tipo Grignard o alquilados de litio-aluminio. En los productos así obtenidos, las unidades diolefinicas polimerizadas eran prevalentemente del tipo vinílico (1,2 o 3,4). En la patente italiana nº 676.538 se describía la copolimerización de etileno e isopreno con ayuda de catalizadores obtenidos a base de  $VCl_3$  y  $(CH_3)_3Al_2X_3$  (donde X es cloro o bromo) para formar polímeros en los que las unidades isoprónicas estaban presentes en forma ciclizada.

- En la patente italiana nº 678.656, por último, se describía la polimerización de mezclas de etileno y butadieno con ayuda de catalizadores a base de  $VCl_4$ , trialkilos de aluminio y bases de Lewis débiles (anisol, éter dietílico, etc.).

- Del producto bruto así obtenido se aislaba, por extracción con n-hexano hirviente, una pequeña fracción de un copolímero de peso molecular bajo que contenía alrededor del 50% de cada monómero. Esta fracción manifestaba, al examen con los rayos X, cristalinidad atribuible a un encadenamiento alternado de unidades etilénicas y butadiénicas. Ahora se ha descubierto, conforme al invento que aquí se expone, que empleando sistemas catalíticos particulares que a continuación



1967

= 3 =

338154

- se describen, es posible obtener nuevos copolímeros insaturados de etileno y butadieno constituidos por macromoléculas formadas por unidades copolimerizadas de los dos monómeros, en las cuales las unidades butadiénicas tienen en esencia estructura 1,4 trans y manifiestan cristalinidad a los rayos X.
- 5.

Los sistemas catalíticos empleados en el procedimiento objeto de este invento constan del producto de la reacción entre:

- a) complejos de la fórmula  $TiCl_4 \cdot 2PR_3$ , donde R = arilo; y  
10. b) monocloruros de dialkil-aluminio.

- Los complejos del tipo  $TiCl_4 \cdot 2PR_3$ , donde R es arilo, se conocen ya en la literatura (véase Chatt y Hayter, J. Chem. Soc. 1343, 1963); sin embargo, nunca se había referido antes que fuera posible emplear tales compuestos en un procedimiento de copolimerización semejante al que constituye el objeto de este invento.
- 15.

- El complejo de  $TiCl_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ , que se usa preferentemente como componente del catalizador, puede prepararse, por ejemplo, disolviendo 0,6 cc de  $TiCl_4$  en 10 cc de tolueno enfriado a  $-20^\circ C$  y añadiendo despacio una solución de 3,5 g de  $P(C_6H_5)_3$  en 10 cc de tolueno. La suspensión resultante se
- 20.



338154

mantiene en agitación durante 10 minutos y luego se filtra. El producto sólido obtenido, después de lavado repetido con heptano, se seca en vacío.

- Según una modalidad preferida, pero no exclusiva,
5. la polimerización que constituye el objeto de este invento se efectúa en una autoclave, en presencia de un disolvente hidrocarburo alifático, cicloalifático, o preferentemente, aromático, procediendo a introducir primeramente el disolvente que contiene el complejo de titanio, luego los dos monómeros
  10. (butadieno y etileno) y por último el monocloruro de alquil-aluminio por medio de presión de nitrógeno. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas superiores a 0°C, de preferencia comprendidas entre la temperatura ambiente y 80°C. La relación molar entre los compuestos de aluminio y de titanio no es crítica; pero se prefieren en general relaciones
  15. comprendidas entre 5:1 y 10:1.

- Este invento atañe en particular a la preparación de copolímeros de etileno-butadieno que manifiestan cristalinidad a los rayos X y que contienen de 0,1 a un 60% en moles
20. de butadieno. En estos copolímeros, aunque las unidades butadiénicas están en esencia (es decir, en el 95% por lo menos) copolimerizadas con encadenamiento 1,4 trans, nunca aparece la cristalinidad polibutadiénica típica de la forma 1,4 trans, estable a la temperatura ambiente. Los polímeros brutos de
  25. escaso contenido butadiénico (de 0,1 a un 5% en moles) dan,



R. 1367

= 5 =

338154

cuando se extraen con n-heptano hirviente por tiempos prolongados (por ejemplo, 24 horas), un residuo insoluble (de 70 a 95% del total) que en el examen con los rayos X manifiestan gran cristalinidad de tipo polietilénico, mientras en el

5. espectro infrarrojo muestra insaturaciones de tipo trans. El tipo de fusión de este residuo está comprendido entre 125 y 135°C.

Los productos brutos que contienen de 40 a 50% en moles de butadieno, cuando se someten a extracciones sucesivas

10. con acetona hirviente, éter y n-hexano, respectivamente, dan extractos (que forman la parte mayor del producto de partida) constituidos por copolímeros cristalinos de peso molecular comprendido entre 1000 y 10,000 y con puntos de fusión en el intervalo de 60 a 90°C. Más particularmente, los copolímeros
15. que tienen cantidades aproximadamente equimolares de los dos monómeros manifiestan a los rayos X un espectro de difracción distinto tanto del típico para el polietileno como del típico para el polibutadieno y distinto también del típico para el copolímero alternado de etileno-butadieno que se describe en la patente italiana número 678,656 y son por lo
20. tanto nuevos. El espectro de difracción a los rayos X del copolímero de etileno-butadieno (que contiene los dos comonomeros en cantidades aproximadamente equimolares) obtenido con el procedimiento del invento que aquí se expone, se representa en la figura 1, adjunta a esta memoria. Como puede
25. verse por dicha Figura, el espectro se caracteriza por un máximo de difracción en correspondencia con  $2\theta = 21,3^\circ$  (CuK $\alpha$ ).



1967

= 6 =

338 154

- Un espectro semejante se muestra asimismo para los copolímeros que contienen 60% en moles de butadieno. En estos copolímeros, aunque las unidades butadiénicas son del tipo 1,4 trans, tampoco se ha hallado en el examen con los rayos X cristalinidad del tipo polibutadiénico. Cristalinidad de tipo polietilénico, cuyo retículo estaba sin embargo cada vez más modificado al aumentar las cantidades de butadieno, volvió a hallarse en las composiciones comprendidas entre 5 y un 50% en moles de butadieno.
- 5.
10. Lo que antecede prueba no solamente que los productos obtenidos por el procedimiento objeto de este invento son realmente copolímeros y no mezclas de homopolímeros, sino también que las unidades de los dos comonomeros de dichos copolímeros tienen una distribución al azar y muy homogénea (en otras palabras, no existen "bloques" de unidades monoméricas).
- 15.
20. Aunque este invento se aplica a la preparación de copolímeros cristalinos que tienen hasta 60% en moles de butadieno, presenta más interés, desde el punto de vista práctico, cuando se aplica a la preparación de copolímeros que tienen escaso contenido de butadieno, de preferencia comprendido entre 0,1 y 5 en moles). Los copolímeros que poseen esta composición son particularmente interesantes porque mediante vulcanización con mezclas a base de azufre, de tipo convencional, se los puede transformar en producto de excelentes



# 338154

características mecánicas, mejores que las de un polietileno irradiado (por ejemplo, el conocido con el nombre comercial de "Irrathene"), o reticularse transversalmente con peróxidos, a causa de la mayor cristalinidad y el punto de fusión más alto.

Los productos obtenidos en conformidad con este invento puede utilizarse con ventaja en la preparación de diversos artículos manufacturados, tales como tubos, forros para cables eléctricos, películas, etc., que manifiestan excelente resistencia al desgarrar y elevada temperatura de fusión.

El invento quedará mejor explicado con los ejemplos que siguen, los cuales pretenden ser ilustrativos pero no limitativos.

## EJEMPLO 1.

En una autoclave sacudidora de 500 cc de capacidad se introducen 280 cc de tolueno (que contienen en disolución 0,35 g del complejo  $TiCl_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ ), 18 g de butadieno, 36 g de etileno y, por último, mediante presión de  $N_2$ , 0,4 cc de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Durante la operación, que dura 90 minutos, se restablece la presión inicial de etileno por adición de una cantidad total de 10 g. El polímero, coagulado con metanol, pesa 11,5 g. La fracción extraíble con n-heptano hirviendo constituye el 10%. El residuo manifiesta gran cristalinidad polietilénica (a los rayos X), funde a  $130^{\circ}C$  y tiene un conte-



= 8 =

338154

nido de unidades butadiónicas 1,4-trans del 0,77% en peso. También el extracto heptánico presenta cristalinidad muy elevada de tipo polietilénico; sin embargo, contiene mayor número de unidades butadiónicas copolimerizadas: 2,8%.

5. Prácticamente todas las unidades butadiónicas presentes en el copolímero tienen estructura 1,4 trans. El residuo de la extracción heptánica se trata en una prensa a 175°C, durante 30 minutos, en mezcla con los componentes siguientes:

10.	ácido esteárico	1 parte
	ZnO	5 partes
	Vulcafor MBTS (disulfuro de dibenzotiacilo)	0,5 partes
	NOBS especial (N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfonamida)	1,5 partes
	azufre	1,5 partes.

15. Las características del producto obtenido, comparadas con las del copolímero en sí moldeado a 175°C, figuran en esta tabla:



MAR. 1967

= 9 =

338154

Producto	Punto de deformación	Alargamiento en el punto de deformación (%)	Resistencia a la tracción (en kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento en la rotura (%)	Módulo en la rotura (kg/cm <sup>2</sup> )
Moldeado	260	10	260	110	-
5. vulcanizado	200	15	314	500	180

EJEMPLO 2:

10. En una autoclave de 1 litro, que contiene una bola de acero, se introducen 1 g del complejo  $TiCl_4$ -2-trifenilfosfina, puesto en una ampolla de vidrio cerrada, y luego 230 cc de tolueno (que contienen en disolución 2,5 cc de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ), 20 g de butadieno y 70 g de etileno. Se pone la autoclave en agitación y se la calienta a 30°C. La bola causa la rotura de la ampolla y se inicia entonces la reacción. La presión, que después de haber alcanzado 24 atmósferas, tiende a decrecer, se mantiene constante por introducciones sucesivas
15. de etileno. Al cabo de una hora, se introducen 20 cc de mentaol, se descarga el contenido de la autoclave y se coagula con un exceso de metanol el polímero obtenido. Se obtienen 85 g de producto seco, que se someten a extracción con heptano.



= 10 =

338154

- El residuo (71 g) manifiesta en el examen con los rayos X gran cristalinidad polietilénica y un contenido de enlaces dobles trans (determinado por medio de espectrografía infrarroja) de 0,6% expresado como peso de unidades de  $C_4H_6$ ; tienen además una viscosidad, medida en tetralina a 135°C, de 1,6 y un punto de fusión, medido en el microscopio polarizador, de 131°C. El extracto heptánico (16%) contiene 6,2% en peso de butadieno. Prácticamente todas las unidades butadiénicas están polimerizadas con estructura 1,4 trans.
- 5.
10. Una parte de dicho copolímero se trata en una prensa a 170°C durante 30 minutos, utilizando la misma mezcla que se ha indicado en el ejemplo 1. Las pruebas de tracción efectuadas en el producto así obtenido se indican en la tabla que sigue, comparándolas con las del producto en sí, simplemente moldeado a 170°C.
- 15.

Producto	Punto de de- formación (en kg/cm <sup>2</sup> )	Alarga- miento en el punto de deforma- ción (%)	Resistencia a la tracción (en kg/cm <sup>2</sup> )	Alarga- miento a la rotura (%)
moldeado	-	-	330	12
20. reticulado transversal- mente	286	32	210	760



MAR. 1967

= 11 =

338 154

EJEMPLO 3.

Se opera de manera análoga a la descrita en el ejemplo 2, utilizando los reactivos siguientes:

	$TlCl_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$	1 g
5.	tolueno	200 cc
	$Al(iC_4H_9)_2 Cl$	3,2 cc
	butadieno	39 g
	etileno	70 g.

10. Durante la operación se introducen 50 g más del etileno. La reacción se efectúa a 30°C durante 90 minutos, con agitación. El producto coagulado pesa 99g, de los que son extraíbles con heptano caliente 18 g. El residuo de la extracción contiene 1,3% en peso de butadieno (enlaces dobles de tipo trans), manifiesta en el examen con los rayos X cristalinidad polietilénica elevada y tiene una viscosidad de 3,06 (en tetralina, a 135°C) y un punto de fusión 129°C. La porción soluble, que es también muy cristalina, tiene mayor contenido de butadieno (5,3%).

20. Prácticamente todas las unidades butadiénicas presentes en el copolímero tienen estructura 1,4 trans.

El espectro de difracción a los rayos X del residuo heptánico está representado en la figura 2.



= 12 =

338154

Cuando se le somete a reticulación transversal en las condiciones que se han descrito antes (véase el ejemplo 1), este copolímero da un producto que presenta las características siguientes:

5.	punto de deformación	250 kg/cm <sup>2</sup>
	alargamiento en el punto de deformación	20 %
	resistencia a la tracción	298 kg/cm <sup>2</sup>
	alargamiento en la rotura	710%.

10. El polímero simplemente moldeado a 170°C es, por el contrario, frágil y manifiesta una resistencia a la tracción de 283 kg/cm<sup>2</sup> y un alargamiento de 19%.

EJEMPLO 4.

En una autoclave de 500 cc se introducen sucesivamente:

15.	TiCl <sub>4</sub> .2P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,4 g
	tolueno	270 cc
	butadieno	55 g
	etileno	13 g.

20. Por medio de una jeringa se introducen luego, bajo presión de N<sub>2</sub>, 0,6 cc de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl.



1967

= 13 =

**338154**

La operación se realiza a 60°C durante una hora y luego se interrumpe por medio de metanol. El polímero coagulado (11,4 g) se extrae en caliente con estos disolventes: acetona, éter dietílico y n-hexano. Las principales características de las diversas fracciones constan en la tabla que sigue:

Fracción	% de producto bruto	Peso molecular (viscosimétrico)	Punto de fusión (°C)	Máximos de difracción (rayos X)	% de butadieno, en moles (IR)
acetona	34	1000	68	21,2°, 23,3°	29.7
éter	18	1400	76	21,4°, 23,4°	31.2
10. hexano	45	1900	98	21,5°, 23,6°	22.1

El residuo de la extracción fue de cantidad insignificante.

Los dos máximos de cristalinidad de las diversas fracciones del copolímero están, según mostraron los espectros de difracción a los rayos X, ligeramente dislocados respecto a las posiciones policlónicas normales y tienen también una relación diferente de intensidad.

El butadieno contenido en las diversas fracciones tiene en el 95-96% encadenamiento 1,4 trans.



338154

EJEMPLO 5.

En una autoclave de 500 cc se introducen:

	$TiCl_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$	0,5 g
	benceno	180 cc
5.	butadieno	143 g
	etileno	12 g
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	1 cc

Después de llevar la mezcla a 60°C, se añado etileno, tan pronto como es absorbido, por una cantidad total de 3g.

10. El producto bruto coagulado al cabo de 2 horas (25 g) no manifiesta en el examen con los rayos X cristalinidad polietilénica ni polibutadiénica, sino un sólo máximo de difracción en 21,3°.
- El copolímero, que contiene butadieno con encadenamiento 1,4 trans en el 96% (análisis infrarrojo), se extrae con acetona hirviente, éter y n-hexano. Los productos obtenidos tienen las características que a continuación se reseñan.

	Fracción % de producto bruto	Peso molecular (osmómetro de vapor)	Punto de fusión (°C)	% en moles de butadieno
	acetona 13,5	970	75	59
20.	éter 76	1255	84	61
	hexano 9	1715	86	41



1967

= 15 =

338154

El residuo de la extracción es insignificante.

Ninguna de las fracciones así obtenidas manifiesta, en el examen con los rayos X, la cristalinidad típica del polietileno o del polibutadieno 1,4 trans.

5. EJEMPLO 6.

En una autoclave sacudidora de 500 cc, mantenida a +65°C, se introducen por el orden en que se cita:

225 cc de tolueno (que contienen en disolución 0,35 g del complejo  $TiCl_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ , 95 g de butadieno, 11 g de etileno y 0,8 cc de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ .

Al cabo de 2 horas se interrumpe la reacción con metanol.

El polímero obtenido (9,3 g) se somete a extracciones sucesivas con disolventes hirvientes; se aíslan las fracciones que siguen:

Disolvente	% de extracto	Moles de $C_4$ %	Punto de fusión (°C)
acetona	50	45	64
éter etílico	36	46	77
20. n-hexano	8,3	30	89



= 16 =

338154

- 95% del butadieno tiene encadenamiento 1,4 trans; los extractos acetónicos y etéreos no manifiestan ninguna cristalinidad en el examen infrarrojo. Cuando se les examina con los rayos X, manifiestan cristalinidad diferente de la de los dos homopolímeros. Su peso molecular es de 1000 aproximadamente.
- 5.

EJEMPLO 7.

- En una autoclave de 2500 cc, provista de agitador de palas y calentada externamente por medio de una camisa de aceite, se introduce una ampolla de vidrio que contiene 1,2 g del complejo  $TiCl_4 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ .
- 10.

- Luego se introducen 1500 cc de tolueno (que contienen en disolución 44 g de butadieno) y 5,2 cc de  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Se mantiene la autoclave a 45°C y a continuación se introduce etileno hasta la presión de 14 atmósferas. Se inicia la agitación, se rompe la ampolla que contiene el catalizador y con ello se inicia la polimerización. La prueba dura 4 horas, durante las cuales se mantiene constante la presión de etileno.
- 15.

- Se elimina el exceso de etileno y el polímero obtenido se coagula y se lava con metanol.
- 20.

El producto seco pesa 245 g. Se le introduce en un extractor de Kumagawa y se la extrae durante 24 horas con heptano hirviendo; la fracción soluble constituye el 9% del



= 17 =

338154

producto bruto y contiene 2,3% de butadieno en peso.

El residuo de la extracción tiene las características siguientes:

- % en peso de butadieno (determinación por examen infrarrojo de los enlaces dobles trans) = 0,71
- $[\eta]$  (en tetralina a 135°C) = 2,86 . 100 cm<sup>3</sup>/g
- índice de fusión = 1,7 g/10' (determinado a 190°C bajo una carga de 21,6 kg).

10.

El residuo de la extracción heptánica se vulcaniza a 170°C durante 60 minutos en mezcla con los componentes siguientes:

- |     |   |                                     |
|-----|---|-------------------------------------|
| 15. | 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-2-metil)-fenol | 0,5 partes/100 partes de copolímero |
|     | ácido esteárico                           | 1 parte/100 partes de copolímero    |
|     | ZnO                                       | 5 partes/100 partes de copolímero   |
| 20. | tetrametiltiuramo                         | 0,2 partes/100 partes de copolímero |



= 18 =

338154

disulfuro de mercaptobenzotiazol

1,5 partes/100  
partes de copo-  
límico

azufre

2 partes/100 partes  
de copolímero

- El producto así obtenido contiene (análisis infra-  
5. rojo) menos de 0,1% de insaturaciones (expresadas como uni-  
dades butadiénicas). Manifiesta una deformación, bajo carga  
de 6 kg/cm<sup>2</sup> (a 150°C y por 30 minutos), de 22%, mientras que  
el producto no vulcanizado manifiesta, en las mismas condicio-  
nos, una deformación del 79%.

10.

EJEMPLO 8.

Utilizando el mismo aparato e idéntico procedimiento  
que en el ejemplo 7, se prepara un copolímero a base de los  
reactivos siguientes:

- |     |  |         |
|-----|--|---------|
| 15. | TiCl <sub>4</sub> .2P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 0,9 g   |
|     | tolueno  | 1350 cc |
|     | butadieno  | 88 g    |
|     | Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl                 | 4,5 cc. |

20. Se mantiene la solución a 40°C, se introduce etileno  
hasta una presión de 14 atmósferas y se inicia la agitación.



= 19 =

338154

- Al cabo de 6 horas, durante las cuales se mantienen constantes la temperatura y la presión, se interrumpe la polimerización añadiendo metanol. El polímero, después de coagulado y secado, aparece como un polvo blanco y pesa 260 g. 7% del
5. producto bruto es soluble en heptano hirviente. El residuo tiene  $[\eta] = 3.1.100 \text{ cm}^3/\text{g}$  (en tetralina a  $135^\circ\text{C}$ ) y un contenido de butadieno de 1,2% en peso (enlaces dobles trans). El copolímero insoluble en heptano hirviente se trata en una
10. prensa a  $165^\circ\text{C}$  y durante 60 minutos en mezcla con los mismos ingredientes utilizados en el ejemplo 7. La deformación, bajo carga de  $6 \text{ kg}/\text{cm}^2$ , a  $150^\circ\text{C}$  y durante 30 minutos, es de 12%. El copolímero no vulcanizado tiene una deformación de 80%.

= . =



= 20 =

338 154

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº prov. 15.674 del 18 de marzo de 1966:

5. 1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno-butadieno, que contienen de 0,1 a 60% en moles de butadieno y manifiestan cristalinidad en el examen con los rayos X, cuyas unidades butadiénicas tienen esencialmente toda estructura 1,4 trans y cuya cristalinidad no es la típica del polibutadieno 1,4 trans estable a la temperatura ambiente, el cual procedimiento se caracteriza por polimerizarse una mezcla de dichos monómeros en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre:
  - a) complejos de la fórmula  $TiCl_4 \cdot 2PR_3$ , donde R es arilo, y
  - b) monocloruros de dialkil-aluminio.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 80°C.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un catalizador en el que la relación molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de titanio
- 20.



= 21 =

338154

está comprendida entre 5:1 y 10:1.

4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un disolvente elegido entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.
5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por someterse el producto bruto, después de la polimerización, a extracción en caliente con disolventes selectivos, para aislar fracciones, si las hay, de pesos moleculares y punto de fusión diferentes.
10. Procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno-butadieno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de marzo de 1967

p.a.

JAJME ISERN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

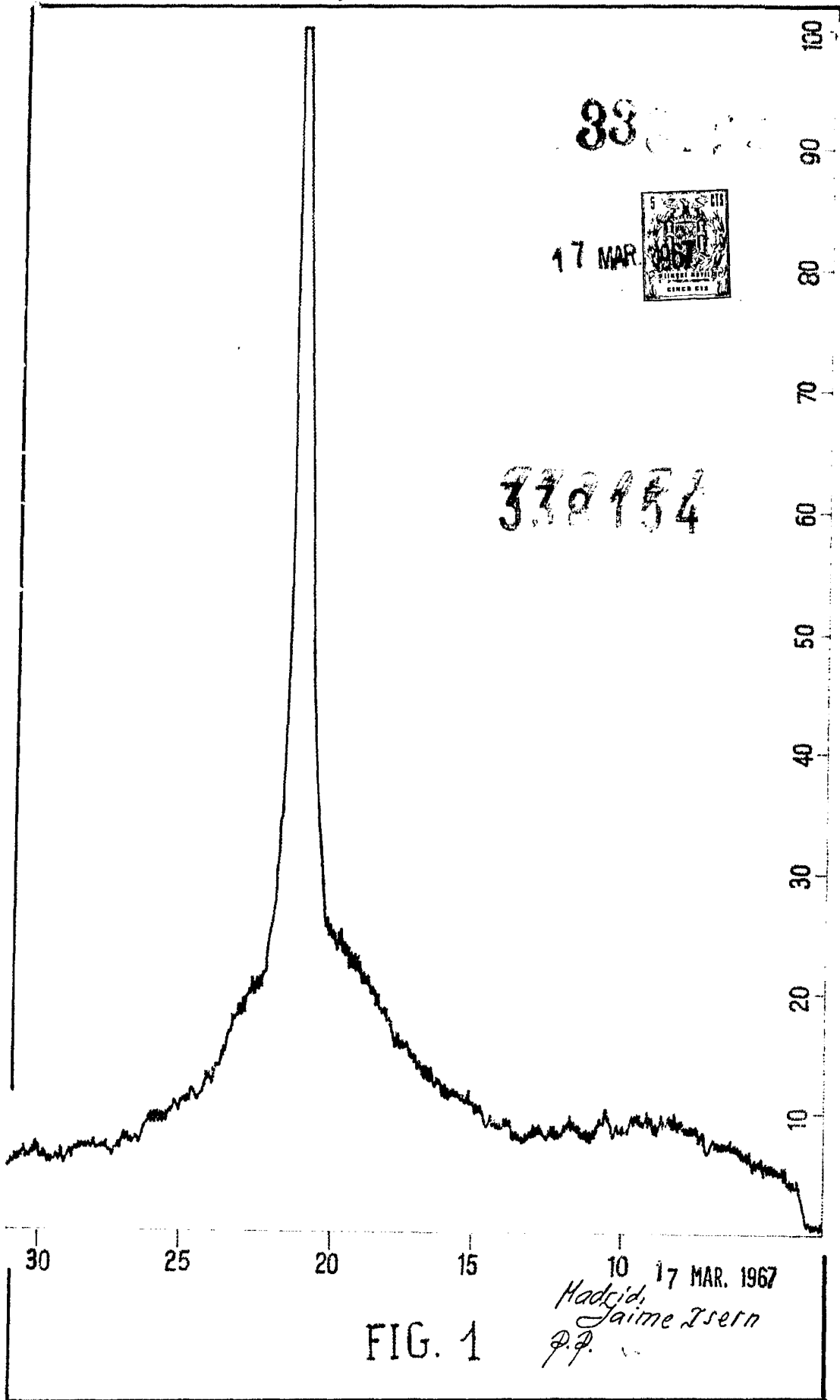


FIG. 1

17 MAR. 1967  
Hadjid,  
Jaime Isern  
P.P.

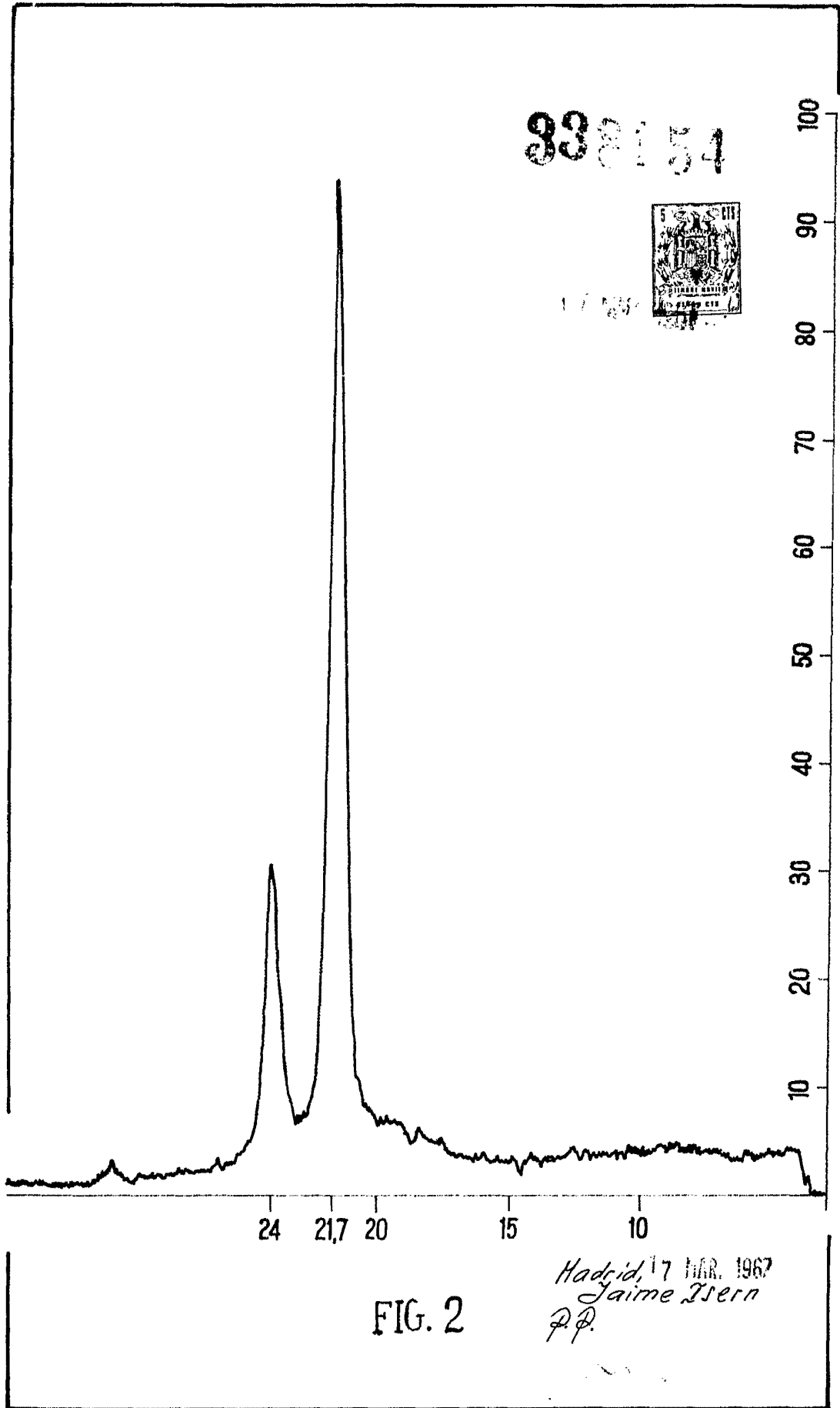


FIG. 2

Madrid, 17 MAR. 1967  
Jaime Isern  
P.P.