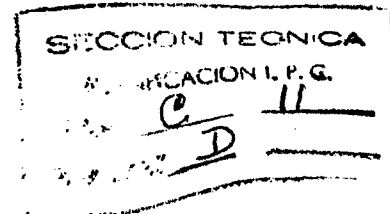




360296



MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UNILEVER N.V.

Residencia: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda

Enunciado: X "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
UNA PASTILLA DE TOCADOR QUE PRODUCE UN
VOLUMEN DE ESPUMA MEJORADO"

Prioridad: de la solicitud de patente británica No. 52254/67
del 16 de Noviembre de 1967

EK.



Se refiere este invento a pastillas de jabón que comprenden un detergente sintético.

5 Las pastillas hechas de jabón sólo, presentan los inconvenientes de una espuma inadecuada, que se produce en el lavado personal y de la formación de una jabonadura cuajada o "nata" en el agua dura, es decir, en agua contentiva de calcio y/o de iones de magnesio, que deja un depósito indeseable sobre los lavabos y las bañeras (cerco de suciedad en bañera).

10 Las barras o pastillas de tocador hechas con detergentes sintéticos, si bien dan un volumen aceptable de espuma, producen por lo general una espuma de estructura abierta y no cremosa, distinta a la del jabón y no tan aceptable generalmente por el usuario de la barra o pastilla para su lavado personal. El desgaste en el uso de las pastillas de detergentes
15 sintéticos tiende a ser mucho más elevado que el de los jabones. Sin embargo, muchos detergentes sintéticos presentan la ventaja de no producir la jabonadura cuajada indeseable característica de los jabones.

20 Es también sabido que muchos detergentes sintéticos son incompatibles con el jabón por el hecho de que sus acciones en producción de espuma son mutuamente destructivas.

25 Se ha comprobado ahora que las mezclas de jabones con las sales alcalino-metálicas o alcalino-térreas de los sulfatos de ciertos alcoholes sintéticos no sólo son compatibles por lo que respecta a las propiedades de producción de espuma,



sino que el volumen de espuma producida es inesperadamente alto. Los volúmenes inesperadamente elevados de espuma se ha visto ahora que se intensifican tratándose de pastillas en las que el jabón y el sulfato están presentes dentro de límites críticos. La calidad de la espuma, es decir, su densidad y cremosidad, es buena. En estas mezclas, la formación de espuma característica del elemento jabón se suprime o elimina. Por otra parte, estas ventajas se consiguen al tiempo que se mantiene un grado de desgaste de la barra en uso aceptable por el usuario.

La presente invención se refiere a una pastilla de tocador que comprende un jabón y un sulfato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo de un alcohol primario, presentando el 10-75 % de las moléculas de dicho alcohol de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{)}_n\text{-CH-CH}_2\text{OH}$, donde n es un número entero del 7 al 14, R es un substituyente que es un radical alifático contentivo de 1-4 átomos de carbono, y el número de átomos de carbono totaliza 11-18, siendo el contenido de jabón de 90-40 % en peso del contenido combinado de jabón y sulfato.

Nos referiremos de aquí en adelante al sulfato denominándolo el "alquil-sulfato de cadena ramificada". Son metales alcalinos apropiados el sodio y el potasio, y son metales alcalino-térreos apropiados el calcio y el magnesio.

Los alcoholes primarios preferidos son aquéllos ramificados por 100 moléculas de alcohol, hasta el grado de 50-90



15 NOV. 1968

moléculas no ramificadas, 10-50 moléculas contentivas de R como metilo, 0-10 moléculas contentivas de R como etilo, y 0-15 moléculas contentivas de R como un radical alquilo de 3 ó 4 átomos de carbono.

5 De preferencia, el alquil-sulfato de cadena ramificada está constituido por sulfatación de alcoholes que poseen de 12 a 15 átomos de carbono. De preferencia, el sustituyente R es metilo, y el catión es, de preferencia sodio.

10 El volumen de espuma inesperadamente alto aumenta de valor en las pastillas en las que el alquil-sulfato de cadena ramificada queda comprendido dentro de los límites de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 % en peso de material detergente activo, es decir jabón más alquil-sulfato de cadena ramificada. Esto es, una mezcla 60:40 de sulfato:jabón representa la zona terminal en la cual se obtiene el inesperadamente alto volumen de espuma. Aunque con algunas mezclas de jabón y alquil-sulfatos de cadena ramificada en las que la cantidad de sulfato está en el más bajo extremo de los límites del invento, el grado de desgaste de las pastillas, aun siendo aceptable por el usuario, es el que se espera de la composición. Por otra parte, cuando se utilizan las cantidades mayores de alquil-sulfato de cadena ramificada dentro de los límites del invento, se ha comprobado con sorpresa que no aumenta el grado de desgaste, sino que de hecho es menor de lo que cabía esperar por la composición de la pastilla.

15

20

25

15 NOV



Las proporciones preferidas entre el jabón y el alquil-sulfato de cadena ramificada quedan dentro de los límites 5:1 a 3:2. Cuando el grado de ramificación en el alquil-sulfato de cadena ramificada es bajo, estando en el nivel del 10 % de ramificación, la cantidad de sulfato requerido es del orden del 45 %, y cuando la ramificación es más elevada, de por ejemplo 40 %, la cantidad del sulfato preciso es del orden del 25 %. Generalmente, la cantidad preferida de alquil-sulfato de cadena ramificada es de aproximadamente un 30 % en peso de jabón más el alquil-sulfato.

Los sulfatos preferidos pueden hacerse a partir de alcoholes que se conocen comercialmente como Dobanols (Shell Chemical Co. RTM) en el Reino Unido y Neodols en los EE.UU. Estos alcoholes comprenden tanto cadenas de carbono de número par como impar, dentro de los límites de 12-15 átomos de carbono y están ramificados hasta un grado de 10-40 %; se cree que el 10-30 % de ramificación es 2-metilo, y hasta el 7,5 %, 2-etilo.

La sulfatación de estos alcoholes y la subsiguiente neutralización pueden llevarse a efecto por métodos en que se utiliza un agente de sulfatación tal como SO_3 /aire, ácido cloro-sulfónico, etc., por ejemplo en un tanque agitado, o en un reactor de caída de película. Se neutraliza el producto de la sulfatación de preferencia por medio de sosa cáustica. Se ha comprobado que la pasta neutralizada resultante puede entonces tratarse en común con la proporción de jabón mediante

15 NOV. 1968 

las técnicas normales de tratamiento del jabón, de desecado, trituración, agitación y estampado, para producir barras sólidas de un excelente acabado de superficie.

5 El componente jabón de las pastillas puede seleccionarse entre amplios límites de cargas grasas, como es familiar en la industria de fabricación de jabones. Por ejemplo, puede derivarse por entero del sebo, es decir, la grasa natural en la cual la distribución de ácido graso se considera que es generalmente 30 % C_{16} y 20 % C_{18} , saturado, con 42 %
10 C_{18} , insaturado. Pueden utilizarse, en lugar de sebo, diversos aceites y grasas comúnmente utilizados en la fabricación de jabón, por ejemplo grasa de huesos, sebo vegetal chino, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete parcialmente hidrogenado, manteca de cerdo, aceite de palma, o aceites de ba-
15 llena.

O bien puede ser una mezcla derivada de sebo con un aceite de nuez, por ejemplo aceite de semilla de palma o de nuez de coco. Típicamente, la distribución de ácido graso es, en los aceites de nueces, de 45 % C_{12} , 14 % C_{14} y 10 % C_{16} saturado, y 20 % C_{18} insaturado. El jabón puede contener también
20 10-20 % de un ácido graso derivado de un aceite fluido, por ejemplo aceite de cacahuete. La mezcla de sebo y de aceite de nuez para jabones puede presentar las proporciones comúnmente usadas en los jabones de tocador, por ejemplo en el Reino
25 Unido tales proporciones son de 80:20, 50:50, 40:60 ó 35:65.

15 NOV.



Las concentraciones más altas de aceite de nueces no se emplean comunmente en otros países. Pueden utilizarse jabones derivados de ácidos grasos sintéticos de distribución de longitud de cadena similar.

5

10

15

20

25

La base de jabón puede ser, potestativamente supergrasa, por ejemplo mediante adición de ácidos grasos libres. Es ésta una práctica común en las barras de jabón de tocador, como método para lograr un tacto cremoso mejorado, que se considera deseable desde el punto de vista del consumidor. La cantidad de agente supergrasante es de, generalmente, un 10 a un 20 %, aproximadamente, sobre la base del jabón presente, pero puede ser de hasta el 30 %, o incluso del 50 % sobre la base del contenido de jabón, en las pastillas de esta invención que tengan el contenido de jabón más bajo. Cuando se escoge el agente supergrasante como ácido graso libre, éste puede liberarse in situ mediante adición de ciertos ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo ácido fosfórico o ácido láctico. No obstante, el ácido graso u otro agente supergrasante elegido pueden tener la misma o diferente distribución de cadena de carbono que la del componente de jabón.

Describiremos a continuación el invento por medio de ejemplos, en los cuales los alquil-sulfatos de cadena ramificada derivan de los alcoholes Dobanol (Neodol) designados 45, 23 y 25, es decir, mezclas que poseen longitudes de cadena de carbono de C_{14} y C_{15} ; C_{12} y C_{13} ; y C_{12} , C_{13} , C_{14} y C_{15} , respectivamente,



y son sales de sodio.

En los Ejemplos siguientes las cifras entre paréntesis representan respectivamente los niveles esperados de volumen de espuma, y el grado de desgaste, esto es, el volumen o grado de desgaste calculado en una relación lineal establecida entre los volúmenes o grados de desgaste obtenidos en una barra cuya parte activa está constituida por 100 % del jabón especificado y una barra cuya parte activa consiste en un 100 % del alquil-sulfato especificado.

5

10

Los métodos empleados para obtener los resultados indicados en los Ejemplos se detallan a continuación. Todas las composiciones en porcentaje se indican sobre base de peso en seco.

EJEMPLO 1

Se prepararon barras para tocador por técnicas de tratamiento de jabón normales, con las composiciones de la tabla siguiente.

15

El jabón empleado estaba constituido por las sales sódicas de los ácidos grasos derivados de sebo de graduación apta para tocador.

20

25

15 NG



Porcentaje

	<u>composición</u>		Volumen espuma a 20°C (mls.)	Grado desgaste (Prueba a má- quina) a 20°C gms	Pérdida en peso pasta(g.)	Total pasta (gms.)
	jabón	Sulfato Dobanol 45				
5	100	0	166	15,8	5,7	10,5
	80	20	266 (241)	18,2	5,6	9,5
	60	40	466 (306)	16,4 (19,1)	5,1	8,3
	40	60	425 (391)	12,6	4,7	9,6
	20	80	447 (467)	15,0	6,2	12,1
10	0	100	541	24,4	11,7	4,8

Puede apreciarse un volumen sinérgico de espuma con composiciones contentivas de 20, 40 y 60 % del alquil-sulfato de cadena ramificada, mientras que tienen lugar cambios despreciables en los grados de desgaste y tendencias a la pastosidad (se dice "cambio despreciable" a aquél que es insuficiente para que pueda apreciarlo un usuario).

EJEMPLO 2

Se prepararon pastillas de tocador contentivas de jabón sódico derivado de los ácidos grasos de sebo y de aceite de semilla de palma en la proporción de 4:1 y sulfato de Dobanol 45, conforme a la composición que damos a continuación.



	Porcentaje		Volumen espuma a 20°C (mls.)	Grado desgaste (Prueba a má- quina)a 20°C g.	Pérdida en peso pasta(g.)	Total pasta (g.)
	jabón	sulfato				
	<u>composición</u>					
		Dobanol 45				
5	100	0	372	12,9	4,4	6,4
	80	20	447 (405)	15,9	5,1	7,4
	60	40	459 (441)	11,6 (17,6)	4,7	6,1
	30	70	420 (491)	13,4	6,0	11,6
	20	80	453 (508)	14,6	5,9	11,3
10	0	100	542	24,4	11,7	4,8

Los volúmenes de espuma en las mezclas contentivas de 20 y 40 % de sulfato de Dobanol 45 son más elevados que los anticipados por sus composiciones. Aun cuando contienen el fácilmente soluble alquil-sulfato, los grados de desgaste y de tendencias a la pastosidad quedan afectados en proporción sorprendentemente pequeña.

EJEMPLO 3

Se confeccionaron barras de tocador a partir de un jabón compuesto de sales sódicas de los ácidos grasos derivados del aceite de sebo y del aceite de semilla de palma en proporción de 3:2, con un 10 % en peso de ácidos grasos de la misma composición como agentes supergrasantes, y sulfato de Dobanol 45, según se indica en la tabla.



Jabón	<u>Composición porcentaje</u>		<u>Volumen espuma</u>	
	Sulfato de		20°C	40°C
	<u>Dobanol 45</u>			
100	-		606	556
5 70	30		687 (601)	563 (542)
60	40		621 (599)	565 (536)
-	100		585	503

Estos Ejemplos muestran la producción de volumen de espuma sinérgico.

10

EJEMPLO 4

Se prepararon barras de tocador, por técnicas normales de tratamiento de jabón, con la composición que aparece en la tabla siguiente.

15

El jabón utilizado en el Ejemplo comprende las sales sódicas de partes iguales de los ácidos carboxílicos derivados del sebo y del aceite de coco, con 10 % en peso de ácidos grasos libres añadidos de la misma composición.

20

Se utilizó la sal sódica del sulfato obtenido del Dobanol 45.

25



15

	<u>Porcentaje composición</u>		<u>Volumen espuma (mls.)</u>		<u>Grado desgaste</u>	
	<u>Jabón</u>	<u>Sulfato de</u>			<u>(Prueba a máquina) gms.</u>	
		<u>Dobanol 45</u>	<u>20°C</u>	<u>40°C</u>	<u>20°C</u>	<u>35°C</u>
	100	-	581	619	9,4	19,8
5	80	20	656 (593)	650 (612)	14,4	21,6
	70	30	668 (598)	632 (610)	12,7 (13,3)	19,0
	60	40	653 (604)	622 (607)	10,3	19,6
	55	45	645 (608)	620 (606)	11,0	19,8
	50	50	630 (610)	- -	12,1	20,2
10	20	80	491 (628)	425 (596)	17,6	19,3
	-	100	640	590	22,5	21,9

Estos datos muestran el notable sinergismo en el volumen de espuma de las composiciones de la invención.

EJEMPLO 5

15

Se da un ejemplo similar aquí del invento cuando la sal sódica del sulfato derivado del Dobanol 23 se utiliza en la misma mezola de jabón supergraso empleada en el Ejemplo 4.

	<u>Porcentaje composición</u>		<u>Volumen de espuma</u>	<u>Grado de desgaste</u>
	<u>Jabón</u>	<u>Sulfato de</u>	<u>a 20°C (mls.)</u>	<u>(Prueba por lavado</u>
		<u>Dobanol 23</u>		<u>manos) a 20°C gms.</u>
	100	-	456	10,1
	70	30	753 (587)	14,5
	30	70	763 (763)	21,5
	-	100	894	24

25

El sinergismo en el volumen de espuma se demuestra en la

15 NOV. 19



composición conforme a la presente invención. Este Ejemplo muestra asimismo que cuando se utiliza una cantidad más elevada del alquil-sulfato de cadena ramificada, sólo se obtiene el volumen de espuma esperado, y hay un considerable aumento en el grado de desgaste sobre la composición de los límites preferidos.

EJEMPLO 6

Puede darse asimismo un ejemplo de la invención cuando se incorpora sulfato Dobanol 25 a barras de tocador contentivas de una base de jabón supergraso compuesta de partes iguales de la sal sódica de los ácidos grasos derivados del sebo y del aceite de coco junto con un 10 % en peso de los ácidos grasos libres.

	<u>Porcentaje composición</u>		<u>Volumen de espuma</u>	
	<u>Base de jabón</u>	<u>Sulfato de Dobanol 25</u>	<u>20°C</u>	<u>40°C</u>
15	100	-	417	625
	80	20	738 (509)	708 (665)
	70	30	754 (556)	695 (685)
	33 1/3	66 2/3	641 (726)	422 (758)
	-	100	881	825

20 EJEMPLO 7

Se confeccionaron barras de tocador contentivas de jabón compuesto de las sales sódicas de los ácidos grasos derivados del sebo y del aceite de semilla de palma en una proporción de 2:3, y un 20 % de sulfato de Dobanol 45. Se confeccionaron barras similares, asimismo contentivas de un 10 y de un 20 % en peso de ácidos grasos



de la misma composición como agente supergraso.

	<u>Porcentaje composición</u>	<u>Volúmenes espuma a 20°C</u>
	Jabón solo	369
	Jabón más 10 % supergrasa	749
.5	Jabón más 10 % supergrasa más 20 % sulfato Dobanol 45	894 (748)
...	Jabón más 20 % supergrasa	674
	Jabón más 20 % supergrasa más 20 % sulfato Dobanol 45	836 (688)
	Jabón más 20 % sulfato Dobanol 45	695 (443)
	Sulfato Dobanol solo	739

10 Estos datos demuestran que el sinergismo en el volumen de espuma se halla presente cuando se emplean mezclas de jabón/alquil-sulfato de cadena ramificada solas o con 10 % y 20 % de ácidos grasos como agente supergraso.

EJEMPLO 8

15 Se han confeccionado barras de tocador contentivas de una base de jabón supergraso compuesto de las sales sódicas de los ácidos grasos derivados de los aceites de sebo y de nuez de coco en la proporción de 7:13 junto con un 10 % en peso de los ácidos grasos libres, y sulfato de Dobanol 45 en las proporciones indicadas en la

20 siguiente tabla.

—

—

—

—

—



Porcentaje

	<u>composición</u>		Volumen espuma a 20°C (mls.)	Grado desgaste (Prueba a má- quina) a 20°C g.	Pérdida en peso pasta(g.)	Total pasta (g.)
	Jabón	Sulfato Dobanol 45				
5	100	-	556	13,7	5,1	11,2
	80	20	696 (567)	14,4 (15,4)	5,8	7,8
	70	30	685 (570)	12,5 (16,4)	5,6	7,8
	60	40	642 (579)	11,6	5,4	7,8
	50	50	600 (585)	12,4	5,6	9,4
10	20	80	468 (603)	15,9	6,6	12,5
	-	100	615	22,6	12,3	4,9

Se demuestra así la acción espumante sinérgica de las composiciones comprendidas en la invención, así como el efecto no ad-
verso en el grado de desgaste y tendencias a la pastosidad.

15

EJEMPLO 9

Se confeccionaron barras de tocador contentivas del jabón
supergraso como base, según descrito en el Ejemplo 8 y sulfato de Do-
banol 25 en las proporciones indicadas en la tabla que sigue.

Porcentaje

	<u>composición</u>		Volumen espuma a 20°C (mls.)	Grado desgaste a 20°C, gms.	Pérdida en peso pasta(g.)	Total pasta (g.)
	Jabón	Sulfato Dobanol 25				
20.	100	0	463	17,5	5,1	9,6
	80	20	556 (493)	25,6	4,8	6,8
25	70	30	566 (506)	21,0 (21,6)	3,9	5,7



60	40	572 (520)	18,8	4,0	5,7
30	70	544 (563)	33,8	7,0	9,1
0	100	606	31,0	17,1	3,5

5 Queda demostrada la acción espumante sinérgica de las composiciones que se hallan dentro de la invención, así como el efecto no adverso sobre el grado de desgaste y las tendencias a la pastosidad.

10 Es de hacer notar que las pastillas del presente invento pueden incluir agentes colorantes, perfumes, germicidas, bacterios-tatos, o agentes para mejorar las características de tacto. Estos agentes son bien conocidos en la industria.

MÉTODOS DE PRUEBAS

PRUEBA DE VOLUMEN DE ESPUMA

15 Se acondiciona la pastilla mediante uso de la misma en lavado normal, una o dos veces, para producir una superficie "usada" en lugar de una superficie nueva. Ello asegura el hecho de que la superficie va a ser la misma al principio que al final de la prueba.

20 El operador emplea 2 1/4 litros de agua a la temperatura deseada (por lo general a 20 ó 40°C) en una pila de lavabo o palan-gana. Se utilizan guantes de caucho de tipo quirúrgico para evitar los efectos variables del sebo de la piel, sin destruir la sensibi-lidad de la operación. Se sumergen las manos enguantadas y la pasti-lla en el agua, se sacan, y se restriega la pastilla 15 veces entre las manos, como en un lavado normal, siendo después colocada sobre
25 un plato seco. Se frotan las manos una con otra, palma contra palma,



10 veces, y después se revuelve cada mano dentro de la otra, alternativamente, 10 veces. Se repite esta secuencia de frotamiento y torsión de manos y la espuma así formada es recogida en un cilindro de medida.

5 Se repite dos veces más la secuencia de operaciones a partir de los 15 frotamientos con la pastilla y se mide el volumen total de espuma de las tres operaciones medidas de producción de espuma.

10 De preferencia, se efectuarán las pruebas por duplicado.

GRADO DE DESGASTE - Prueba de lavado de manos

15 Un equipo de 6 experimentadores trabajando en rotación utiliza en lavado cada pastilla 6 veces al día, durante cuatro días. Cada lavado consiste en 40 restregamientos, cada uno de los cuales puede definirse como una rotación de la pastilla de 180° entre las manos. Se establecen normalmente dos condiciones para la prueba: se utilizan las pastillas en agua (a) a 20°C y (b) a 40°C y se conservan sobre platos secos entre lavado y lavado.

20 Se dejan después las pastillas secar al aire para lograr un peso constante (generalmente durante 5 días), y el grado de desgaste resultante será la "pérdida de peso, en seco, en gramos".

25 Se utilizan pastillas de las mismas dimensiones y forma; de lo contrario, sería necesario ajustar las pérdidas de



peso para pastillas de diferente medida de superficie.

GRADO DE DESGASTE - Prueba a máquina.

5 Se someten barras de material de prueba a una abrasión mecánica controlada bajo condiciones fijadas de tiempo, carga y humectación intermitente, a una temperatura escogida, regulada. Las pérdidas en peso, después de secar, están sensiblemente próximas en su relación con las que se producen en el uso normal.

PASTOSIDAD

10 Se suspenden pastillas en forma de bloques rectangulares, previamente pesadas (W_o), en aproximadamente 100 ml de agua a 20°C, durante 2 horas, de modo que quede sumergida un área de superficie (A) conocida. Cuando se saca, vuelve a pesarse la pastilla (W_m). Se elimina la pastosidad con un filo recto (por ejemplo, un raspador de politeno), se quita suavemente el resto de pastosidad de la pastilla pasándole un tejido y, tras dejarla
15 secar al aire durante toda la noche, vuelve a pesarse (W_f).

$$\text{Pérdida de peso} = \frac{50(W_o - W_f)}{A} \text{ por } 50 \text{ cm}^2$$

$$\text{Pastosidad total} = \frac{50(W_m - W_f)}{A} \text{ por } 50 \text{ cm}^2.$$

- - -

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes



REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de una pastilla de tocador que produce un volumen de espuma mejorado, a partir de un jabón y un sulfato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo de un alcohol primario ramificado, caracterizado por el hecho de que se selecciona un sulfato que se ha derivado de un alcohol ramificado hasta el grado de 10-75 moléculas por 100 moléculas de alcohol y de fórmula $CH_3(CH_2)_nCH-CH_2OH$, donde n es un número entero de 7 a 14, R es un radical alifático de 1-4 átomos de carbono, y el número de átomos de carbono totaliza 11-18, y donde el contenido de jabón es de 90-40 % en peso de los contenidos combinados del jabón y el sulfato, de preferencia un 70 %.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que se toma un sulfato que se ha derivado de un alcohol ramificado por 100 moléculas de alcohol, en un grado de 50-90 moléculas no ramificadas, 10-50 moléculas en las que R es metilo, 0 a 10 moléculas en las que R es etilo, y 0-15 moléculas en las que R es alquilo de 3 ó 4 átomos de carbono.

15 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que se mezclan el jabón y el sulfato en una proporción de 5:1 a 3:2.

20 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por el hecho de que se toma un sulfato que posee un número total de carbonos de 12-15.

25 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-



360,296

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas .

Madrid, 15 de Noviembre de 1968

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Bernardo Ungria", is written over the typed name and "P.P.".

10

15

20

25