

369729

22 JUL



MP/.



## memoria descriptiva

CLASE DE  
REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft  
(sociedad austriaca)

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

1016 Wien-III (Austria)  
Johannesgasse, 14

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEDIOS DE REVESTI-  
MIENTO SOLUBLES EN AGUA".

- - - -

INVENTOR:

Wolfgang Daimer, de nacionalidad austriaca.

- - - -

PRIORIDAD:

Solicitud Patente austriaca nº A 7146/68 del día 24 de  
Julio de 1968.

- - - -

22 JUN 1955



- 1 -

1                   Según las memorias de patentes francesas N<sup>o</sup>. 1.467.595  
y 1.509.692 es conocido el hacer reaccionar polimerizados de  
dienes, especialmente de butadieno, con anhídrido de ácido ma-  
léico y llevar los productos de reacción resultantes, por neu-  
5                   tralización con bases, a una forma soluble en agua. Los medios  
de revestimiento, que se obtienen de tales medios de trabazón,  
adolecen en general del inconveniente de la excesiva actividad  
de oxígeno, Por una parte, ya durante el almacenaje tienden en  
10                   gran medida a la formación de película y, por otra parte, los  
revestimientos, preparados en base de tales medios de trabazón,  
muestran una desecación superficial muy rápida y, por ello, un  
defectuoso endurecimiento pasante, de modo que las películas  
carecen totalmente de una adherencia adecuada a la práctica.  
15                   Por ello son muy sensibles a lesiones mecánicas y no garanti-  
zan ninguna protección suficiente a la corrosión.

                  En la memoria descriptiva de la patente de E.E.U.U.  
No. 3.351.675 se describe un polímero de hidrocarburo maleini-  
zado, que había sido extendido con una resina de fenol termo-  
20                   reactiva. En este caso, la resina de fenol ya está desactivada  
de tal modo que ya no puede contribuir al posterior endureci-  
miento de la película.

                  Según la memoria descriptiva de la patente británica  
No.1.107.147 se reduce por hidruración parcial el carácter al-  
25                   tamente insaturado de aductos de polimerizados de dieno, que  
es la causa de la reactividad excesiva de oxígeno. La hidrura-  
ción se efectúa a una presión de 5 - 50 atmósferas de sobre-  
presión en disolventes orgánicos, con utilización de cataliza-

30



1 dores de materia sólida. Esta medida exige naturalmente costo-  
 5 las instalaciones técnicas. Aparte de ello, los aductos hidru-  
 rados tienen que liberarse del disolvente y del catalizador en  
 10 posteriores fases de procedimiento, antes de ser adecuados para  
 la ulterior elaboración para obtener medios de revestimiento  
 15 solubles en agua.

Se ha hallado ahora que después de neutralización se  
 obtienen medios de trabazón solubles en agua, que no tienen -  
 los mencionados inconvenientes, cuando se emplean sistemas que  
 se componen como sigue:

Componente A:

uno o varios productos de reacción, conteniendo gru-  
 20 pos de carboxilo de polimerizados de dieno con un ácido carbo-  
 xílico alfa-beta etilénicamente insaturado y/o ácido dicarboxi-  
 lico y/o su anhídrido y/o semiésteres y/o semi-amidas.

Componente B:

uno o varios productos de condensación termo-reacti-  
 vos, eventualmente eterizados, de formaldehido con ácidos fe-  
 25 nolcarboxílicos, eventualmente con empleo simultáneo de produc-  
 tos de condensación de formaldehido con fenoles,

y eventualmente Componente C:

uno o varios compuestos de polihidroxilo por lo me-  
 nos con dos grupos de hidroxilo y un peso molecular entre 50 y  
 3000

y eventualmente Componente D:

uno o varios, productos de condensación, eventualmen-  
 te eterificados, de formaldehido con ureas y/o aminotriacinas.

22 JUL 1954

- 3 -

1 Los componentes pueden estar unidos químicamente por  
cuidadosa condensación a temperaturas hasta 150°C, lo que es  
especialmente ventajoso cuando el componente B, C ó D es solu-  
5 ble en agua sólo limitadamente o es insoluble en agua.

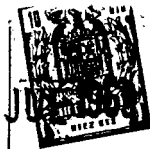
Los medios de trabazón según el invento pueden elabo-  
rarse en forma pigmentada o sin pigmentar de acuerdo con todos  
los procedimientos de aplicación usuales.

10 Especialmente en el caso de deposición anódica los re-  
vestimientos aplicados, respecto a los materiales empleados has-  
ta ahora presentan una superior protección contra corrosión al  
atacarse por niebla salina y atmósfera industrial. Como venta-  
ja especial debe hacerse constar que los revestimientos garan-  
tizan esta protección también sobre superficies de acero no tra-  
15 tadas previamente. Por ello pueden suprimirse complicados pro-  
cedimientos de fosfatación y cromatización en la fabricación en  
serie de objetos metálicos laqueados.

20 El componente B ocasiona una estabilización de los me-  
dios de trabazón contra ataque oxidativo, un retardo inicial de  
la desecación de la superficie y por ello un curso mejorado y  
un endurecimiento pasante perfeccionado de los revestimientos  
obtenidos de ello.

25 Como componente A pueden utilizarse: Productos de reac-  
ción de polimerizados de dieno con ácido maléico, anhídrido de  
ácido maléico, semi-ésteres de ácido maléico, monoamida de áci-  
do maléico, ácido itacónico.

30 Se forman polimerizados de dienos adecuados a partir  
de 1,3-butadieno y/o 2-metilbutadieno-1,3 y/o 2,3-dimetilbuta-



1 dieno-1,3 y/o cloropreno etc. eventualmente con otros monóme-  
ros polimerizables mixtamente, como estírol, alfa-metilestírol,  
orto-, meta- ó paracloroestírol, vinilnafatalina, vinilciclo-  
5 hexano, vinilciclohexeno, vinilacetato, ésteres de ácido (Met)  
acrílico, (met)acrilnitrilo, etc. Tienen pesos moleculares en-  
tre 200 y 20.000 y contienen predominantemente dobles enlaces  
aislados, que eventualmente pueden hidrurarse parcialmente.

Es conocida en sí la obtención de de homo- ó copoli-  
10 merizados de dieno.

Como componente B se emplean predominantemente áci-  
dos resorcarboxílicos, como se obtienen por condensación de -  
formaldehído con ácidos fenolcarboxílicos, como 2-(4-hidroxi-  
15 fenil)-2- (carbetoxifenil)-propano ó 4,4-bis-(4-hidroxilfenil)-  
ácido valeriánico de modo conocido, eventualmente después de  
eterificación parcial o completa de los grupos de metilol. Pue-  
den utilizarse simultáneamente productos de condensación de -  
formaldehído con fenoles, como butilfenol p-terciario, 2,2-bis-  
20 (4-hidroxifenil)-propano, eventualmente después de eterifica-  
ción con alcoholes inferiores.

Como componente C son adecuadas aquellas composicio-  
nes que, a las temperaturas de endurecimiento, son tan difícil-  
mente volátiles que contribuyen a la constitución de un reves-  
timiento endurecido. Los compuestos orgánicos, que aquí entran  
25 en consideración, son: Etilenglicol, propilenglicol, butilen-  
glicol, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeri-  
trita, derivados libres de grupos epoxi de éteres del difenilol  
propano con epíclorhidrina, por ejemplo, sus ésteres parciales

22

JUL 1969



- 5 -

1 con ácidos grasos; además aminoalcoholes, por ejemplo, trieta-  
nolamina, N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxiopropil) etilendiamina;  
además polimerizados conteniendo grupos de hidroxilo, que se  
5 obtienen, por ejemplo, por copolimerización de alilalcohol ó  
monoetilenglicoléster de ácido (met)acrílico, eventualmente -  
con otros monómeros alfa-beta etilénicamente insaturados (como  
estírol, viniltoluol, ésteres de ácido (met)acrílico, vinila-  
cetato, (met)acrilamida, (met)acrilnitrilo) o reacción de eti-  
10 lenóxidos con polimerizados conteniendo grupos de carboxilo, -  
previamente formados. Además de ello, se obtienen productos con  
propiedades especiales cuando se hace reaccionar el compuesto  
de polihidroxilo de tal modo con isocianatos, que este compo-  
nente C todavía lleva por lo menos dos grupos de hidroxilo.

15 Un componente C de valor molecular más alto, en caso  
de insuficiente solubilidad propia en agua, puede transformar-  
se por precavida condensación previa con los componentes A y/o  
B y/o D, en productos subsiguientes, que después de neutraliza-  
ción con bases, forman soluciones claras en agua.

20 Como componente D pueden emplearse productos de con-  
densación eterizados con alcoholes inferiores, de formaldehído  
con urea, tiourea, melamino, benzoguanamina, entre otros. La  
utilización simultánea de estos componentes de aminoplasto per-  
mite la reducción de las temperaturas de estufado.

25 Las bases adecuadas para la neutralización de los -  
productos según el invento son, al lado de amoniaco, alquila-  
minas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo, (iso)-  
propilamina, butilamina, amilamina, dietilamina, diisopropila-

30



1 mina, dibutilamina, morfolina, piperidina, trimetilamina, trie-  
tilamina, igualmente alcanolaminas, por ejemplo, diisopropano-  
lamina, dimetiletanolamina, igualmente alquilenpoliaminas, por  
ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina,  
5 etc.

En la utilización de los medios de trabazón según el  
invento en lacas de electroforesis pueden emplearse para la -  
neutralización, hidróxidos y sales de álcali y/o de elementos  
alcalino térreos de tales ácidos, cuya constante de disocia-  
10 ción es menor que la de las resinas artificiales según el in-  
vento, en tanto formen con estas últimas, eventualmente en pre-  
sencia de disolventes tolerantes de agua, productos solubles  
en agua. Son ejemplos para sales adecuadas de tales ácidos dé-  
bilmente disociados, carbonatos de álcali, carbamatos de álca-  
15 li.

Como disolventes tolerantes de agua pueden emplearse,  
por ejemplo: Alcoholes, como metanol, etanol, (iso)-propanol,  
(iso)-butanol, butanol secundario, butanol terciario, los se-  
miéteres de glicoles, como etilenglicolmonometiléter, etilen-  
20 glicolmonoetiléter, etilenglicolmono(iso)-propiléter, etilen-  
glicolmonobutiléter; cetoalcoholes, como diacetonalcohol.

Los siguientes ejemplos explicarán el invento, sin  
limitarle. Todas las partes son partes de peso.

25 Componente A:

1.

A 400 g de polibutadieno con una viscosidad de 5  
P/20°C y 80% de configuración cis se agregan 10 g de una solu-  
30

22 JUN 1961



- 7 -

1 ción de naftenato de cobre en xilol, que contiene 1% de cobre,  
y 100 g de anhídrido de ácido maléico. Se calienta a 190-220°  
hasta que el contenido de anhídrido libre de ácido maléico ha-  
5 ya descendido por debajo de 0.05%. Después de enfriar a 100°C  
se diluye con 50 g de diacetonolcohol y se hidroliza con 20 g  
de agua durante 2 horas a 95°C.

2.

10 200 g de anhídrido de ácido maléico y 95 g de etanol  
se transforman a 130°C en el semiéster. Después de adición de  
10 g de una solución de naftenato de cobre en xilol, que con-  
tiene 1% de cobre, se deja agregar fluyendo 400 g de polibuta-  
dieno con una viscosidad de 5 P/20°C y 80% de configuración -  
cis. Se calienta a 200°C, escapando al producto previo 80 ml  
15 de componentes volátiles. Después de 5 horas de tiempo de reac-  
ción ya no puede comprobarse ningún semiéster libre. Se enfría  
a 100°C, se diluye con 60 g de diacetonolcohol, se hidroliza  
con 20 g de agua durante 2 horas a 95°C y se diluye con etanol  
a 70% de contenido de cuerpo sólido.

20 Componente B:

1.

360 g de solución de formaldehído al 36%, 106 g de  
trietilamina y 286 g de 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ácido valerí-  
nico se calientan a 80°C y el valor pH del material de reac-  
25 ción (medido 1 : 10 en agua destilada) se ajusta eventualmente  
por adición de más trietilamina, a 7.7 - 8.0. Se mantiene du-  
rante 10 horas a 80°C y se enfría.

2.

30



1                   228 g de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano se disuel-  
ven en 500 ml de lejía sódica 2 n con suministro de calor. Enton-  
ces se agrega en mezcla la solución de 110 g de sodio cloroacé-  
tico (técnico) en 170 g de agua, la temperatura se incrementa  
5                   lentamente a 60 - 90°C y se mantiene durante 1 hora con cons-  
tante agitación de la mezcla de reacción.

                  La parte, soluble en una mezcla de toluol y butanol,  
de una prueba liberada de álcali por acidulación, permite reco-  
nocer por el número de ácido que ha reaccionado aproximadamen-  
10                   te 85% del bisfenol, mientras que el resto ha quedado libre.

                  La masa se reúne con 200 g de formaldehído, al 35% con  
formación de una solución clara y se mantiene durante 3 días  
aproximadamente a 40°C. Después de esto, en presencia de 100 g  
de butanol, con la cantidad calculada de ácido clorhídrico, se  
15                   precipita la mezcla de ácido resolcarboxílico y resol. Después  
de repetido lavado se obtiene aproximadamente 500 g de solución  
butanólica, que tiene un número de ácido de alrededor de 140 -  
mg KOH/g. El contenido de cuerpo sólido importa aproximadamente  
20                   65%. Después de neutralización de la solución con amoníaco es  
diluable ilimitadamente con agua.

### 3.

                  Con empleo de un exceso de sodio cloroacético por en-  
cima de la cantidad teórica, de modo conveniente simultáneamen-  
25                   te con exclusión máxima posible de condiciones, que favorezcan  
una indeseada saponificación de ácido cloroacético respectiva-  
mente de su sal de sodio, se consigue una eterificación prácti-  
camente cuantitativa de uno de los grupos fenólicos de hidroxi-

22 JUL



- 9 -

1 lo, de modo que se obtiene en esencia el éter de ácido difenilol  
monoglicólico respectivamente su sal de sodio. Además, como ba-  
2 jo el componente B 2., se condensa con 175 g de formaldehído y  
3 finalmente se elabora con utilización simultánea de 14 g de bu-  
4 tanol o ciclohexanol. El condensado tiene un número de ácido de  
5 alrededor de 155 mg KOH/g.

6 En lugar de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano en com-  
7 ponente B2. y B3. también pueden emplearse bisfenoles análogos  
8 distintos, que se obtienen de cetonas superiores, como metile-  
9 tilcetona, ciclohexanona, metilciclohexanona etc. En lugar de  
10 un resto de alcano puede formar también azufre o SO<sub>2</sub> el puente  
11 en el bisfenol o bien puede servir inmediatamente dioxidifeni-  
12 lo como bisfenol.

13 Ejemplo 1:

14 Una mezcla de 120 g del componente A2. y 50 g del com-  
15 ponente B1. se diluye con 35 g de etanol y con trietilamina se  
16 ajusta a un valor pH de 6.5 (medido en solución de 10%). La re-  
17 sina se diluye por adición de agua destilada, a 10% de conteni-  
18 do de cuerpo sólido. En un recipiente de metal con 1,5 l de con-  
19 tenido, que está conectado como cátodo, se deposita de la solu-  
20 ción de resina a 100 voltios en un minuto a 25°C sobre una su-  
21 perficie de ánodo de 200 cm<sup>2</sup> de tamaño un revestimiento. Des-  
22 pués del estufado (30' /160°C) resulta una película de 20 my  
23 de grosor de capa, que también al emplear chapa de hierro no  
24 tratada como material de ánodo, presenta excelente resistencia  
25 a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas.

30



1

Ejemplo 2:

570 g del componente A 1 se hacen reaccionar a 110 - 115°C con 30 g de un copolimerizado de alilalcohol y estirolo con un peso molecular de aproximadamente 1600 y un peso equivalente de aproximadamente 300, se hace reaccionar durante cerca de 1 hora hasta que una prueba del producto de reacción, neutralizada a un valor pH de 8, sea claramente soluble en agua. Se enfría a 80°C, se agrega 180 g de etilenglicolmonoetiléter y se mezcla a 60°C, 50 g del componente B 1. y 50 g de una resina de melamina al 60%, preparada de manera conocida, soluble en agua, disuelta en dietilenglicolmonoetiléter, que contiene 4 moles de formaldehído y 3 moles de metanol por mol de melamina, Después de neutralización con trietilamina a un valor pH entre 7.3 - 7.7 (medido en solución de 10% en agua destilada) se prepara con rojo de óxido de hierro (proporción de pigmento/aglutinante 1 : 1) una pasta de pintura que después de dilución con agua a viscosidad de aplicación da por resultado una solución de laca, que puede aplicarse por inmersión, inundación o pulverización.

20

Las películas estufadas a 140°C producen también sobre chapa de hierro no tratada previamente, excelente protección de corrosión frente a niebla salina, atmósfera industrial e influencia de humedad. Las propiedades mecánicas de las películas son claramente superiores a aquellas preparadas solamente del componente A de manera análoga.

25

Ejemplo 3:

Una mezcla de 570 g de componente A1. y 300 g de -

30



1 componente B2. se diluye con 240 g de etilenglicolmonoetiléter  
y se ajusta con trietilamina a un valor pH de 7.0 (medido en  
solución al 10% en agua destilada).

5 500 g de este aglutinante neutralizado se frota -  
con 40 g de dióxido de titanio (rutilo), 48 g de silicato  
de aluminio y 3 g de hollín sobre un tren de tres cilindros.  
La pasta se diluye con 2500 g de agua destilada.

10 En un recipiente de metal de 3 litros de contenido  
que está conectado como cátodo, se deposita desde una solución  
de laca a 25°C en un minuto a 125 V de tensión de corriente -  
continua sobre una superficie de ánodo de 200 cm<sup>2</sup> de tamaño de  
chapa de acero desengrasada, un revestimiento denso. Después  
15 del endurecimiento (30'/150°C) se ha constituido una película  
lisa, flexible, que confiere a la chapa de acero revestida, ex-  
celente protección contra corrosión. Esto se demuestra por la  
prueba de la resistencia al rociado de sal según ASTM B 117-61,  
en que después de duración de ensayo de 200 horas en la sección  
transversal se comprobó un ataque de sólo 2 mm, con protección  
20 de superficie y de cantos por otra parte invariada.

Se debe indicar que, por una parte, por aumento de  
la temperatura de endurecimiento, por otra parte, por trata-  
miento previo de la chapa de acero con una fosfatación de zinc  
o fosfatación de hierro se obtiene este pequeño ataque sólo -  
25 después de 400 horas de duración de ensayo, en lo que se docu-  
menta la supremacía de este aglutinante totalmente sintetizado  
sobre los productos usuales en base de primeras materias natu-  
rales.



1                   En lugar del componente B2. puede emplearse también el componente B3. Las películas obtenibles del aglutinante - muestran prácticamente propiedades análogas.

5                   Ejemplo 4:

570 g de componente A1. se hacen reaccionar a 120°C con 100 g de un éster parcial rico en hidroxilo (obtenido por esterificación de 135 g de pentaeritrita con 300 g de colofonia hasta un número de ácido de 5 mg KOH/g) hasta que una prueba del producto de reacción, después de neutralización con amoniac, sea claramente soluble en agua. Se diluye con 300 g de etilenglicolmonoetiléter y se agrega 100 g del componente B2.

10                   La pigmentación, neutralización con amoniac y dilución se efectúa como en el ejemplo 3.

15                   Los revestimientos se caracterizan por alta fuerza de penetración unido con excelente resistencia a la corrosión. El aglutinante resulta adecuado por ello especialmente para el laqueado electroforético de piezas de labor conformadas complicadamente, por ejemplo, partes de carrocerías de automóviles o instrumentos que están expuestos a una influencia permanente de una atmósfera corrosiva.

20                   Ejemplo 5:

La demostración del progreso técnico por los medios de revestimiento según el invento, en comparación con el estado de la técnica, como es conocido por la única utilización - del componente A, se procura en lo que sigue:

25                   De la misma manera descrita en el ejemplo 3, se prepara una laca acuosa solamente del componente A, que en la ins



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

talación descrita se utiliza para el revestimiento de chapas de acero desengrasadas. Las condiciones prácticas de una gran instalación de electroforesis se imitan en tanto el baño de la ca se agita ininterrumpidamente y diariamente se revestirán 2 - 3 chapas de examen, cuyos revestimientos se juzgan después del proceso de estufado. La variación del resultado de revestimiento con duración de agitación creciente se observa, obteniéndose los resultados reunidos en la Tabla I.

Aparte de la peor adherencia observada desde un principio de las películas, consistentes sólo en el componente A, se observa en la tabla la rápida inutilización del material del baño por el contacto continuo con el oxígeno del aire, que se manifiesta en todas las instalaciones en la práctica. Frente a esto, las lacas en base de los medios de trabazón o aglutinantes según el invento, muestran una mejora muy impresionante de la estabilidad y de la calidad de las películas precipitadas.

(sigue la tabla)



## N O T A

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la obtención de medios de revestimiento solubles en agua, caracterizado porque 50 - 95% de peso de un producto de reacción, obtenido por reacción completa a 180 - 250°C de polimerizados de dienos con ácidos carboxílicos alfa-beta etilénicamente insaturados y/o ácidos dicarboxílicos y/o sus anhídridos y/o semi-ésteres y/o semi-amidas - (componente A) se reúne con 5 - 50% de peso de uno o varios - productos de condensación eventualmente eterificados, termo-reactivos, de formaldehído con ácidos fenolcarboxílicos, eventualmente con empleo simultáneo de productos de condensación de formaldehído con fenoles (componente B) y eventualmente uno o varios compuestos de polihidroxilo por lo menos con dos grupos de hidroxilo y un peso molecular entre 50 y 3000 (componente C) y 0 - 30% de peso de uno o varios productos de condensación eventualmente eterificados de formaldehído con ureas y/o aminotriacinas (componente D) a temperaturas hasta 150°C y se hace reaccionar los grupos de carboxilo existentes total o - parcialmente, con bases de nitrógeno solubles en agua y/o hidróxidos de álcali y/o de elementos alcalino térreos, eventualmente con empleo simultáneo de disolventes tolerantes de agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polimerizados de dienos se utilizan aquellos de 1,3-butadieno y/o 2-metilbutadieno-1,3 y/o 2,3-dimetilbuta-

T a b l a I

Día 1º	2º Día	Día 3º	Día 5º	Día 10º	Día 15º
I)	revestimiento liso, elástico, adherente sólidamente				revestimiento sólidamente adhesivo con estructura ligera.
II)	revestimiento liso, elástico, adherente sólidamente				revestimiento sólidamente adhesivo, con estructura ligera.
III)	revestimiento liso, elástico, adherente sólidamente				revestimiento sólidamente adhesivo con estructura más fuerte.
IV)	revestimiento liso, elástico, mállamente adherente.	revestimiento elástico, mállamente adherente con estructura ligera.	revestimiento elástico, mállamente adherente con fuerte aspereza, poros hasta el metal.	ya no puede conseguirse ninguna extensión de las películas al estufar. Terminado el ensayo.	
I)	Laca según el ejemplo 1 del componente A + B				
II)	Laca según el ejemplo 3 del componente A + B				
III)	Laca según ejemplo 4 del componente A + B + C				
IV)	Laca	solamente del componente A.			





1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

dieno-1,3 y/o cloropreno, preferentemente 1,3-butadieno con un peso molecular entre 200 y 20.000, preferentemente entre 800 y 3000, y 50 - 100% de configuración cis.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 3, caracterizado porque como ácido dicarboxílico alfa-beta etilénicamente insaturado se emplea preferentemente ácido maléico.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque por grupo de anhídrido del componente A. se emplea como máximo un equivalente de hidroxilo del componente C.

5.- Procedimiento para la obtención de medios de revestimiento solubles en agua.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Consta dicha memoria de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 4 de JUL 1969  
CARLOS ROE  
P.P.  
*[Handwritten signature]*