

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-08</u>	<u>H-01</u>
SUBCLASE <u>G</u>	<u>B</u>



370806

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

por VEINTE años

en España, a favor de la firma, Dr. KURT HERBERTS & CO., antes OTTO LOUIS HERBERTS; entidad alemana, establecida en 56 Wuppertal-Barmen, Christubusch 25; Bundesrepublik Deutschland; la cual se refiere a:

"PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR RESINAS - DE POLIESTERES CONTENIENDO ANILLOS DE IMIDOS DE CINCO ESLABONES, DESTINADAS A LA PRODUCCION DE AISLAMIENTOS"

...oOo...

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

El presente invento se refiere a un -- procedimiento para la fabricación de resinas de poliésteres conteniendo anillos de amidos de cinco eslabones, cuyas resinas son empleadas para la producción de aislamientos en horno de recocido, preferentemente como revestimiento aislante -

370806

25



sobre conductores eléctricos.

Ya es conocido el método de fabricación de resinas de poliésteres adecuadas para el laqueado de conductores eléctricos.

- 5.- (Memorias de Patentes Británicas 937.377; 1082 181; 1 067 541; 1067 542; 1 127 214; Memoria de Patente Belga 663 429; Memoria de Patente Francesa 1 391 834; Memoria de Patente de la DDR (República Democrática Alemana) 30 838; escrituras descriptivas alemanas 1 494 454 y 1 494 413.

10.-

Las películas o capas de laca, aplicadas y tratadas al horno, sobre alambre de cobre, presentan una excelente estabilidad térmica, buena elasticidad, buena resistencia a los disolventes y un buen comportamiento durante el ensayo de choque térmico. La dureza de huella de lápiz de estas capas de laca es por regla normal de 3 - 4 H (grados de dureza) y permite apenas un aumento sin la correspondiente merma de elasticidad. No obstante, serían deseables durezas de huella de lápiz superiores a 5 H, puesto que las exigencias a las superficies de alambre laqueado son ahora mucho mas elevadas, teniendo en cuenta los procedimientos modernos de entrada en la fabricación de motores y rotores.

15.-

20.-

25.-

El presente invento se base en el programa de la elaboración de nuevas resinas de poliésteres conteniendo grupos de imidos que, después de efectuado el recocido en horno, producen sobre los conductores eléctricos capas de reves-

30.-

370806



timiento con una dureza perfeccionada.

Sorprendentemente se ha demostrado ahora que esta programación, con la conversación de las demás y buenas propiedades de resinas conocidas, puede ser resuelta mediante incorporación condensada en la resina de poliésteres de productos de reacción de la diciandiamida con hidracina, producidos a temperaturas entre temperatura de ambiente y unos 280°C.

5.-

10.-

Por tanto es objeto del presente invento un procedimiento para la fabricación de poliésteres que contienen o que forman adicionalmente durante el calentamiento superior a 250°C anillos de imidos de cinco eslabones, procedentes de alcoholes polivalentes, ácidos carbónicos aromáticos polivalentes con por lo menos dos grupos carboxílicos en posición orto, así como de por lo menos otro grupo funcional, combinaciones de aminos polivalentes, eventualmente en mezcla con otros ácidos carbónicos alifáticos y/o polivalentes aromáticos, o procedentes de derivados reaccionables de dichas combinaciones, y cuyo procedimiento se caracteriza según el invento por el hecho de que las combinaciones de aminos polivalentes, utilizadas como producto inicial, se componen en un 5 - 100 mol-%, referido a la cantidad total de combinaciones polivalentes de aminos, de productos de reacción de diciandiamida con hidracina, elaborados en temperaturas desde la temperatura de ambiente hasta unos 280°C.

15.-

20.-

25.-

30.-



370806

- Las resinas de poliésteres conteniendo anillos de imidos de cinco eslabones, elaboradas según el procedimiento del presente invento, se distinguen por tanto de las resinas de poliésteres conteniendo anillos de imidos según el nivel de la técnica por el hecho de que las mismas, como nueva forma incorporada del componente condensado, contienen los citados productos de reacción de la diciandiamida con hidracina.
- 5.-
- 10.- Los demás componentes incorporados mediante condensación - o productos básicos - pueden ser los mismos que los de las resinas de poliésteres conteniendo grupos de imidos al nivel de la técnica. A este respecto nos referimos a las Memorias de Patentes inicialmente citadas. Por esto se renuncia en esta ocasión a la enumeración de los posibles componentes de reacción.
- 15.-
- 20.- Preferentemente se emplean según el procedimiento del invento como producto de partida tales productos de reacción de la diciandiamida con hidracina que habían sido obtenidos a temperaturas entre unos 30 y 120°C. Y preferentemente importa la cantidad incorporada mediante condensación en tales productos de reacción aprox. 10 - 50
- 25.- mol-%, referido a la cantidad total de combinaciones polivalentes de aminos y productos reaccionantes de la diciandiamida con hidracina. Además se prefiere que se elaboren estos productos de reacción de forma que se transforma la diciandiamida y
- 30.-



- 5.- hidracina en una relación molar entre 0,8 : 1 y 1 : 5, con especial preferencia entre 1 : 1 y : 1,8, convenientemente en un disolvente orgánico mezclable con hidracina, y/o agua, a las temperaturas - especificadas más arriba. Como resultado se obtiene una solución que puede servir como tal, sin - previo aislamiento del producto de reacción, para la fabricación de la resina de poliéster según el - presente invento. En esta ocasión se debe escoger con especial preferencia un disolvente, que durante la reacción con los demás componentes iniciales, no molesta o tiene que ser eliminado.
- 10.-
- 15.- Por esto hay que emplearlo preferentemente como medio disolvente para la transformación - entre la diciandiamida y hidracina por ejemplo en forma de alcoholes polivalentes que de todos modos sirven para ser utilizados como demás componentes reaccionantes.
- 20.- No es preciso que el producto de reacción de la diciandiamida con hidracina sea una -- combinación individual, químicamente definida. Este producto de reacción es más bien por regla general una mezcla de varias combinaciones, pero cuya mezcla es utilizable, según el invento. Con -- una elección adecuada de las cantidades de diciandiamida y hidracina así como de las condiciones - de reacción a emplear, se puede conseguir preferentemente, como producto de reacción, el 3.5-diaminotriazol-1.2.4 (Memoria de Patente USA ---- 2,648,671). Además, se puede emplear también el -
- 30.-



370806

piroguanazol que se produce a temperatura más elevada procedente de la diciandiamida y de la hidracina (K.A. Holfmann y O. Ehrhardt, Ber.dtsch.chem. Ges.45/12 (1912), páginas 2731-2740).

5.-

Según el estado de la técnica, se usan como ácido carbónico con por lo menos dos grupos de carboxil en posición orto y por lo menos otro grupcfuncional, preferentemente ácido trimelítico y/o su anhídrido. Este ácido o el anhídrido -

10.-

es también preferido en el presente invento, Se puede proceder de tal modo según el procedimiento del invento que el ácido carbónico polivalente con, por lo menos, dos grupos carboxílicos en posición orto y por lo menos otro grupo funcional

15.-

es transformado por de pronto con el producto de transformación procedente de diciandiamida y hidracina, con formación de Bis-3.5-(amido de ácido carbónico)-triazol-(1.2.4) y/o Bis- 3.5-(imido de ácido carbónico)-triazol- (1.2.4.) y seguidamente con las demás materias básicas de salida.

20.-

Los triazoles antes mencionados, formados en esta ocasión como productos intermedios, pueden ser transformados según el presente invento después del aislamiento y la limpieza o inmediatamente,

25.-

en forma de soluciones de reacción, con los demás, componentes de salida bajo formación de las resinas de poliésteres. Si - según queda indicado se usa como ácido carbónico el ácido trimelítico o su derivado (anhídrido y/o éster), se producen - mediante la transformación con 3.5-diaminotria-

30.-

370806

2



- 7 -

5.-

zol-1.2.4 como productos intermedios el Bis-3.5-(amido de ácido trimelítico)-triazol-(1.2.4) y/o el Bis-3.5-(amido de ácido trimelítico)-triazol-(1.24). Estas combinaciones constituyen materias cristalizadas que permiten el aislamiento con facilidad y gran pureza y sin procedimientos especiales de limpieza.

10.-

Los ejemplos 1 - 7 especifican la fabricación de las resinas poliésteres según el invento.

Ejemplo 1*

97.0 g (0,5mol) Dimetiltereftalato

348.0 g (1,3mol) tris-(2-hidroxietílico)-isocianaurato

15.-

186.0 g (3 mol) Glicol de etileno

se introducen con 30 g cresol, calidad técnica, - en un balón (matraz) de tres bocas, previsto con agitador, termómetro y columna. Después del aditamento de 1 g butiltitanato se procede a calentar debajo de atmósfera de nitrógeno. A aproximadamente 140 - 150°C comienza la destilación del metanol librado a través de la transesterificación. Después de unas tres horas se han destilado ya 32 g de metanol; la temperatura es de 220°C.

20.-

Después del enfriamiento a unos 170°C,

25.-

se agregan

288 g (1,5 Mol) Anhídrido de ácido trimelítico y

149 g (0,75mol) Diaminodifenilmetano,

procediéndose a la condensación mediante calentamiento a 200-220°C hasta que se hayan destilados 54 gramos de agua.

30.-

370806

- 8 -



Después del enfriamiento a unos 170°C,
se agregan

288 g (1,5 mol) Anhídrido de ácido tri-
melítico y

5.-

74,2g(0,75mol) 3.5-Diaminotriazol-(1.2.4),
procediéndose a la condensación mediante calenta-
miento a 200-220°C durante todo el tiempo necesa-
rio hasta que quedan destilados otros 54 gramos de
agua.

10.-

Al vacío se destila a 200°C entonces tan-
to glicol de etileno hasta que la viscosidad de la
resina, medida al 30% en m-cresol a 25°C, sea de
1012 cP. Seguidamente se diluye con cresol técnico
para obtener una solución al 50%.

Ejemplo 2:

15.-

349 g (1.8 mol) Dimetiltereftalato
120 g (1.3 mol) Glicerina
124 g (2 mol) Glicol de etileno, y
100 g Cresol

20.-

Son sometidos a una transesterificación, a una tem-
peratura hasta 220°C, con 1.0 g acetato de zinc, -
en una matraz de tres bocas provista de agitador,
termómetro y juego de rectificación. Se destilan
116 g de metanol.

25.-

Después del enfriamiento a unos 170°C, se
agregan,

192.0 g (1 mol) Anhídrido de ácido tri-
melítico

99.0 g (0.5 mol) 4.4'-Diaminodifenilmeta-
no

30.-

19.8 g (0.2 mol) 3.5-Diaminotriazol-
(1.2.4.)

370806



Mediante otro calentamiento hasta 220°C se derivan 36 g de agua.

A la fusión enfriada a aprox. 170°C se agregan otra vez:

- 5.- 192.0 g (1 mol) Anhídrido de ácido tri
melítico
99.0 g (0.5 mol) 4.4'-Diaminódifenilme-
tano
19.8 g (0.2 mol) 3.5-Diaminotriazol-(1.2.4.

- 10.- Tan pronto como se hayan sacado mediante destilación otros 36 g de agua, se deriva mediante aumento de la temperatura a 240°C tanto glicol, -- con destilación, hasta que la viscosidad de la resina sea de 1830 cP, medida en solución de m-cresol al 33,3% y a 25°C.

- 15.- Se disuelve la resina al 50% en cresol - de calidad técnica.

Ejemplo 3:

- 20.- Según se describe en el Ejemplo 2, se con densa una resina, pero sustituyendo ambas raciones, cada una de 19.8 gramos de 3.5-diaminotriazol- -- -(1.2.4.), por 66 gramos c.u. de una solución obte nida como sigue:

- 25.- 420 g (5 mol) Diciandiamida
900 g Glicol de etileno
500 g Agua, y
340 g (5.5 mol) Hidrato de hidracina al
80%

fueron calentados en una matraz lentamente a 100°C removiendo. El amoniaco derivado fué introducido

- 30.-



370306

25 JUN 1969

5.- en ácido anhídrico-3n en exceso. Después de unas dos horas se indicó por una titración del ácido anhídrico presentado que un 93,5% de la cantidad de amoniaco teóricamente a esperar había sido eliminado de la mezcla reaccionante. Seguidamente se quitaron mediante vacío por chorro de agua, agua y un exceso escaso de hidracina. Como resultado se obtuvieron 1,58 kgs de una solución clara, de tono amarillo tirando al marrón, conteniendo un producto de transformación de diciandiamida y hidracina.

10.-

Ejemplo 4:

- 230 g (1.2 mol) Anhídrido de ácido - trimelítico
- 15.- 99 g (0.5 mol) 4.4'-Diaminodifenilmetano
- 9.9 g (0.1 mol) 3.5-Diaminotriazol - (1.2.4.)
- 35 g (0.56 mol) Glicol de etileno
- 20.- 65 g (0.25 mol) Tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato
- 300 g Cresol

se calientan con 1 g acetato de zinc en una matraz de tres bocas, provista de agitador, termómetro y juego de rectificación. La velocidad calentadora se regula de tal modo que la temperatura superior de la columna no importa más de 102°C, como máximo. Después de 7 horas, la temperatura de la matraz tiene que ser de 184°C; el producto ha quedado claro y se han quitado por destilación 45 ml -

25.-

30.-

370806

- 11 -



de agua y algo de cresol.

Después de otro calentamiento durante cuatro horas a 200°C, se diluye el contenido de la matraz con 100 g de cresol a una solución de resina al 50%, aproximadamente.

5.-

Ejemplo:

97.0 g (0.5 mol) Dimetiltereftalato

348.0 g (1.3 mol) Tris-(2-hidroxi-etil)-
isocianurato

10.-

186.0 g (3.0 mol) Glicol de etileno

son sometidos a la transesterificación, en la --
misma forma indicada en el Ejemplo 1.

Después del enfriamiento a unos 170°C

15.-

se agregan

288 g (1.5 mol) Anhídrido de ácido -
trimelítico, y

149 g (0.75 mol) 4,4'-Diaminodifenil-
metano

20.-

calentando la mezcla reaccionante durante el tiem
po preciso hasta que se haya destilados 54 gramos
de agua.

Enfriando nuevamente a 170°C, se agre-

gan

25.-

288 g (1.5 mol) Anhídrido de ácido
trimelítico

129 g (0.65 mol) 4,4'-Diaminodifenil
metano, y

9.9 g (0.1 mol) 3,5-Diaminotriazol
(1.2.4.)

30.-

calentando durante el tiempo necesario hasta eli



370806

minar otros 54 gramos de agua mediante destilación. En vacío se destila una parte del glicol de etileno a 200°C; la viscosidad de la resina, al 30% en m-cresol a 25°C, es de 1050 cP.

5.- Con cresol de calidad técnica se diluye a una solución de resina al 50 ± 1%.

Ejemplo 6:

97 g (0.5 mol) Dimetilterftalato

348 g (1.3 mol) Tris-(2-hidroxietil)- iso
cianurato

10.-

186 g (3.0 mol) Glicol de etileno

son transformados en la misma forma como indica el Ejemplo 1.

15.- Una vez enfriada la mezcla a unos 170°C, se agregan

288 g (1.5 mol) Anhídrido de ácido tri-
melítico, y

20.- 149 g (0.75mol) 4.4'-Diaminodifenilmetano, calentando la mezcla durante el tiempo necesario - hasta que se hayan destilados 54 gramos de agua.

Después de un nuevo enfriamiento a 170°C se agregan

25.- 288 g (1.5 mol) Anhídrido de ácido tri-
melítico

77 g (0.39 mol) 4.4'-Diaminodifenilme-
tano, y

59 g (0.24 mol) Piroguanazol

30.- (fabricado según K.A.
Hoffmann y O.Ehrhardt,

370806

- 13 -
25



Ber.dtsch.chem.Ges., 45/

12(1912), págs. 2731-2740),

calentando durante tanto rato hasta que se hayan quitado otros 54 gramos de agua mediante destilación.

5.-

Por lo demás se procede de la misma forma descrita en el Ejemplo 1. Se elabora una solución de resina al 50% en cresol de calidad técnica.

10.-

Ejemplo 7:

194 g (1.0 mol) Dimetiltereftalato

348 g (1.3 mol) Tris-(2-hidroxietil)-
isocianurato

186 g (3.0 mol) Glicol de etileno

15.-

son ometidos a la transesterificación, en la misma forma como en el Ejemplo 1, hasta eliminar mediante destilación 64 g de metanol.

Después del enfriamiento a unos 170°C, se añaden

20.-

410 g (0.75 mol) Bis-4.4'-(metano imido
difenil de ácido de tri-
melita)

112 g (0.25 mol) Bis-3.5-(imido de ácido
de trimelita)-triazol-(1.2.4),

25.-

calentando la mezcla hasta eliminar mediante destilación 36 gramos de agua.

Por lo demás, se procede según descrito ya en el Ejemplo 1. Se elabora una solución de resina al 50% en cresol de calidad técnica.

30.-

370806

- 14 -

25



69

5.- Si se reemplaza en este ejemplo el Bis-3.5-(imido de ácido de trimelita)-triazol-(1.2.4) por la cantidad equimolar (121 gramos) de Bis-3.5-(1-amido de ácido de trimelita)-triazol-(1.2.4.), se obtiene una resina con las mismas propiedades.

El Bis-3.5-(imido de ácido trimelítico)-triazol-(1.2.4.), empleado en este ejemplo, fué -- elaborado como sigue:

10.- Se disuelven 105 g. de hidrocioruro de hidracina en 300 ml de agua, mezclándolo con 84 gramos de diciandiamida en una matraz con agitador, termómetro y refrigerador de retorno, calentándolo cuidadosamente. A unos 30°C se produce una reacción exotérmica a causa de la cual se calienta la solución a unos 50-60°C. A esta temperatura se procede a remover la mezcla durante 3 horas. La solución obtenida contiene por tanto un producto de reacción de diciandiamida y hidracina. Después del aditamento de 384 g de anhídrido de ácido trimelítico a esta solución, se calienta hasta el punto de ebullición. Después de hervir durante 8 horas con retorno, se procede a filtrar, eliminando los precipitados producidos de tono amarillo, lavando con poca agua.

25.- Después del secado a una temperatura de 80°C en armario secador al vacío se obtienen 440 g (aprox. 91% de la teoría) de Bis-3.5-(1-amido de ácido trimelítico)-triazol 1.2.4. con un índice de ácidos de 460 mg KOH/g. 484 gramos de esta combinación que también puede ser utilizada eventualmente

30.-

370806

25



como material de salida para el procedimiento según el presente invento, se calientan en un armario secador al vacío durante 8 horas a una temperatura de 180°C.

5.-

En esta ocasión se produce con cierre - de anillo la correspondiente combinación de imidos. Se obtienen 445 g (el 99% del rendimiento teórico) de Bis-3.5-(imido de ácido trimelítico)-triazol-1.2.4 con un índice de ácidos de 250.5.

10.-

Ensayo de comparación 1:

15.-

Según el estado de la técnica se produce una resina como en el Ejemplo 5, pero con la - diferencia de que el 3.5-Diaminotriazol(1.2.4) - puesto en el Ejemplo 5 es reemplazado por la cantidad equimolar (19.8 g) de 4.4' -Diaminodifenilmetano.

20.-

Se elabora una solución de resina al -- 50% en cresol de calidad técnica.

25.-

Con las soluciones de resinas obtenidas según los ejemplos 1-7 y de acuerdo con el ensayo comparativo -1-, se fabrican lacas que se aplican y endurecen sobre un alambre de cobre, de diámetro adecuado, constituyendo un revestimiento aisladamente de excelente calidad.

30.-

370806

25 A



T A B L A 1 :

Lacas de resinas según los Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	Ensayo 1 Confr.
Dureza según huella de lápiz	8 H	8 H	8 H	7 H	6 H	8 H	8 H	4 H
Dureza según huella de lápiz después de 30 minutos de per- manencia en etanol a 60°C	8 H	8 H	8 H	7 H	6 H	7-8H	8 H	4 H
Ensayo de choque tér- mico:								
½ hora a 200°C	i. o.	i. O.	i. O.	i. O.	i. O.	i. O.	i. O.	i. O.
½ hora a 250°C	i. O.	Risse	Risse	i. O.	i. O.	i. O.	i. O.	i. O.
Resistencia de ple- gado alrededor del propio diámetro del alambre después de alargamiento previo	20	15	15	25	25	25	20	25

370806



- 17 -

La presente solicitud, que corresponde a la depositada en Alemania, con fecha 23 de Julio de 1969, bajo el número P. 19 37 311. 6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5.-

NOTA

Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

10.-

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para fabricar resinas de poliésteres conteniendo anillos de imidos de cinco eslabones, destinadas a la producción de aislamientos y/o formando durante el calentamiento a temperaturas superiores a 250°C, de alcoholes polivalentes, ácidos carbónicos aromáticos -

15.-

polivalentes con por lo menos dos grupos carboxílicos de posición orto y por lo menos otro grupo funcional, así como con combinaciones polivalentes de aminos, facultativamente en una mezcla con otros ácidos carbónicos alifáticos y/o aromáticos polivalentes, o de derivados reaccionables de estas combinaciones cuyo procedimiento se caracteriza por el hecho de que las combinaciones de --

20.-

aminos polivalentes utilizadas como productos de salida, se forman mediante 5-100 mol-% de productos de reacción de la dicianidamida con hidracina elaborados a temperaturas de ambiente hasta -

25.-

aproximadamente 280°C, referida dicha cantidad al volumen total de combinaciones de amino poliva--

30.-

370806



Lentes.

- 5.- 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que las combinaciones de aminos polivalentes, empleadas como producto de salida se disponen en un volumen de 10-50 mol-%, referido a la cantidad total de combinaciones de aminos polivalentes.
- 10.- 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª - 2ª, caracterizado por el hecho de que -- los productos de reacción de la dicianamida con hidracina son obtenidos a temperaturas entre 30 y 120°C.
- 15.- 4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado por el hecho de que los productos de reacción de dicianamida y hidracina se elaboran en una relación molar entre 0.8 : 1 y 1 : 5, preferentemente entre 1: 1 y 1: 1,8, convenientemente con un disolvente orgánico mezclable con hidracina, y/o agua.
- 20.- 5ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª- 4ª, caracterizado por el hecho de utilizar para la reacción de la dicianamida con hidracina 3.5-diaminotriazol-(1.2.4).
- 25.- 6ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado por el hecho de utilizar para la reacción de la dicianamida con hidracina el piroguanazol.
- 30.- 7ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado por el hecho de que, - como ácido carbónico polivalente con por lo menos dos grupos carboxílicos en posición orto y por

370806



- 19 -

lo menos otro grupo funcional, se utiliza ácido trimelítico y/o anhídrido de ácido trimelítico.

- 5.- 8ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª - 7ª, caracterizado por el hecho de que los ácidos carbónicos polivalentes con por lo menos dos grupos carboxílicos de posición orto y por lo menos otro grupo funcional son transformados por de pronto con el producto de transformación de diciandiamida y hidracina con formación de Bis-3.5-(amido de ácido carbónico)-triazol-(1.2.4) y/o Bis-3.5-imido de ácido carbónico)-triazol-(1.2.4), y seguidamente con las demás materias de salida.
- 10.- 9ª.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que se transforma ácido trimelítico y/o anhídrido con 3.5-Diaminotriazol-(1.2.4) a Bis-3.5-(imido de ácido trimelítico)-triazol-(1.2.4) y/o Bis-3.5-(amido de ácido trimelítico)-triazol-(1.2.4).
- 15.- 10ª.- PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR RESINAS DE POLIESTERES CONTENIENDO ANILLOS DE IMIDOS DE CINCO ESILABONES, DESTINADAS A LA PRODUCCION DE AISLAMIENTOS.
- 20.-
- 25.-

Todo ello, conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de --

30.-

370806



- 20 -

VEINTE hojas, escritas a máquina por una sola
de sus caras,

Madrid, 25 de agosto de 1969

E. GONZALEZ VAGAS
P. P.