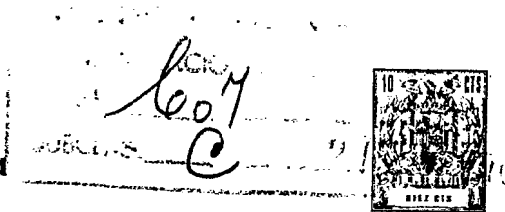


P. 45.013

2292 S/HBL

380314

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de STAMICARBON N. V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO  
DE ALQUENO" (Clase Internacional CO7c)

25.6.70

380314

27



5 Esta invención se refiere a la preparación de polímeros de alquenos por un procedimiento del tipo en el que uno o más alquenos se polimerizan en un disolvente a temperatura elevada con ayuda de un catalizador obtenido por mezclado de un compuesto de titanio y un compuesto organometálico, por el cual se obtiene una solución del polímero de alqueno.

10 Sabido es que se puede preparar polietileno en forma disuelta por polimerización de etileno a temperaturas entre 150°C y 230°C con ayuda de un catalizador constituido por un compuesto de titanio y un compuesto organometálico o hidruro metálico, estando comprendida la relación entre los dos componentes del catalizador entre 0,4:1 y 1,4:1. Se ha sugerido que si dichos dos componentes del catalizador se utilizan en proporciones que quedan fuera de dicho campo de relaciones, la velocidad de polimerización disminuye rápidamente y el grado de polimerización es difícil de controlar, o se obtiene un polímero con características de flujo indeseables.

20 Se ha encontrado ahora que cuando se polimerizan alquenos en un disolvente a temperatura elevada con ayuda de un catalizador obtenido por mezclado de ciertos componentes catalíticos en una relación como la que se describe más adelante en esta memoria, se obtiene un polímero que contiene residuos de catalizador en proporciones insignificantes, por lo que éstas no necesitan ser eliminadas posteriormente. El catalizador utilizado de acuerdo con la invención es particularmente activo, y el polímero así preparado posee buenas características de flujo y es particularmente adecuado para un extenso campo de aplicaciones.

380314

27



La invención consiste en un procedimiento para preparar polímeros de alquenos que comprende polimerizar uno o más alquenos en un disolvente de los mismos a una temperatura superior a 110°C con ayuda de un catalizador  
5 obtenido por mezclado de un haluro de titanio y un compuesto de aluminio de la fórmula general  $AlR_{3-m}X_m$  donde R es un grupo hidrocarburado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y m cualquier número de 1 a 3 inclusive, y un compuesto de organo-magnesio,  
10 siendo la proporción molar del compuesto de magnesio al compuesto de aluminio  $\frac{m-A}{B}$ , donde m es el número de átomos de halógeno por átomo de aluminio del compuesto de aluminio, A es cualquier número entre menos 0,75 y más 0,97, y B cualquier número entre 2,2 y 2,7, estando comprendida la relación molar del compuesto de aluminio al  
15 compuesto de titanio entre 8 y 2000.

El compuesto de aluminio puede ser un trihaluro de aluminio, p. ej. tricloruro de aluminio o tribromuro de aluminio, o un haluro de organo-aluminio. Los haluros de  
20 órgano-aluminio adecuados contienen por término medio al menos uno y no más de dos átomos de halógeno por átomo de aluminio, y al menos un radical hidrocarburado con un átomo de carbono directamente unido al aluminio. El radical hidrocarburado puede ser un grupo alcohilo, cicloalcohilo,  
25 alcarilo, arilo o aralcohilo. Son ejemplos cloruro de dietilaluminio, cloruro de monoetilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y dicloruro de monohexilaluminio. Se da preferencia al sesquicloruro de etilaluminio o al tricloruro  
30 de aluminio. Si se requiere, se puede añadir al compues-



to de aluminio un trihidrocarbilaraluminio, tal como trietil-  
aluminio, por ejemplo en una cantidad de 15% en moles como  
máximo, basada en el haluro de diorgano-aluminio. Pueden  
utilizarse, si se desea, mezclas de compuestos de organo-  
aluminio.

5

El compuesto de titanio es preferiblemente un ha-  
luro, particularmente un cloruro, de titanio tri- o tetra-  
valente. Además del compuesto de titanio, pueden estar pre-  
sentes compuestos de otros metales de transición, p. ej.,  
vanadio, molibdeno, zirconio o cromo, tales como  $VCl_4$ ,  
10  $VOCl_3$ ,  $MoCl_5$ ,  $ZrCl_4$  ó acetilacetonato de cromo.

El compuesto de organo magnesio puede contener al  
menos un grupo alcoholo, cicloalcoholo, alcarilo, arilo o  
aralcoholo. Si dos grupos hidrocarbureados están unidos al  
15 átomo de magnesio, no es necesario que estos grupos sean  
iguales. Preferiblemente, al menos un grupo es un grupo al-  
coholo, cicloalcoholo o aralcoholo. En particular, puede  
utilizarse un compuesto de alcoholmagnesio disuelto, p. ej.  
un dialcoholmagnesio en el que los grupos alcoholo contie-  
nen de 1 a 20 átomos de carbono, o preferiblemente se uti-  
liza un dialcoholmagnesio, particularmente dibutilmagnesio.

15

20

Una ventaja particular de tales compuestos de al-  
coholmagnesio es que se produce un catalizador extremadamen-  
te activo que, además, no da lugar a la formación de pro-  
ductos coloreados en el polímero. Si se desea, el compues-  
to de magnesio puede contener un átomo de halógeno, p. ej.,  
25 un átomo de cloro. Ejemplos de compuestos de magnesio ade-  
cuados incluyen difenilmagnesio, dietilmagnesio, diisobutil-  
magnesio, dioctilmagnesio, didodecilmagnesio, butilfenil-  
magnesio, etilbutilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bro-

30

380314



muro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, y cloruro de dodecilmagnesio.

De acuerdo con la invención, los compuestos de aluminio y titanio se utilizan en una proporción molar comprendida entre 8 y 2000. Sin embargo, la proporción molar debe estar comprendida preferiblemente entre 10 y 1500, más en particular entre 10 y 600. Con una relación aluminio-titanio por debajo del extenso campo de acuerdo con la invención, se obtiene un catalizador que es menos activo y da resultados menos reproducibles, y que es sensible a impurezas en el medio de polimerización de tal modo que la polimerización transcurre de una manera menos controlada.

La proporción molar del compuesto de magnesio al compuesto de aluminio orgánico es preferiblemente inferior a 1. Una proporción que se salga de los límites fijados por la invención da por resultado un catalizador apreciablemente menos activo. Por un ajuste adecuado de dicha relación, se pueden modificar las propiedades de los polímeros producidos de acuerdo con el uso final al que desean destinarse, por ejemplo para la producción de botellas, películas, moldeo por inyección, extrusión o recubrimiento.

La concentración del compuesto de titanio en el medio de polimerización está comprendida preferiblemente entre 0,0005 y 0,2 milimoles por litro, y particularmente entre 0,001 y 0,05 milimoles por litro.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar a la preparación de homo- y copolímeros cristalinos de  $\alpha$ -alquenos, por ejemplo polietileno, polipropileno, polibuteno y poli-4-metilpenteno-1, y copolímeros y polímeros en bloque que se derivan de un  $\alpha$ -alqueno con peque-



ñas proporciones, por ejemplo hasta 15% en moles, de uno o más de otros alquenos. Preferiblemente se utiliza etileno o una mezcla de etileno con 15% en moles como máximo de otro monómero alquénicamente insaturado.

5                   La polimerización puede llevarse a cabo a una presión de hasta 5.000 atmósferas o superior, aunque pueden utilizarse presiones más bajas, particularmente entre 1 y 200 atmósferas. La polimerización se puede llevar a cabo como un procedimiento por cargas, un procedimiento semicon-  
10                   tinuo o un procedimiento continuo, si se desea en una o más etapas. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de polimerización completamente lleno de líquido.

                  El disolvente utilizado en el procedimiento de la  
15                   invención puede ser uno de los utilizados convencionalmente para la polimerización con catalizadores de Ziegler, por ejemplo, hexano, heptano, pentametilheptano, gasolina, keroseno, benceno y ciclohexano, o mezclas de dos o más de ellos. El alqueno propiamente dicho puede utilizarse como  
20                   disolvente trabajando a una temperatura y presión a las que se encuentre en estado líquido. En este caso no es necesario ningún otro disolvente.

                  La temperatura de polimerización puede ser superior o inferior al punto de fusión del polímero final, y  
25                   preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura entre 120° y 260°C, particularmente entre 130° y 200°C, en cuyas condiciones el catalizador es muy activo y se distribuye homogéneamente por todo el polímero.

                  Los componentes del catalizador pueden mezclarse  
30                   en cualquier orden, a una temperatura de, p. ej., más de

380314



100°C, introduciendo, por ejemplo, los componentes en el disolvente que contiene en solución el monómero o los monómeros de alqueno. De esta manera el compuesto de titanio se puede añadir a una mezcla de los compuestos de aluminio y  
5 magnésio. Preferiblemente, los tres componentes del catalizador disueltos en el disolvente se suministran por separado a una zona de mezclado o de polimerización. De este modo se obtiene una dispersión muy fina del catalizador activo en el medio de dispersión, lo cual tiene un efecto favorable sobre la actividad. Preferiblemente, el catalizador  
10 se deja madurar durante algún tiempo después de haberse mezclado los componentes del catalizador, por ejemplo durante unos pocos segundos hasta unos cuantos días, preferiblemente a una temperatura inferior a 0°C, p. ej., a -40°C. Si se  
15 desea, la concentración de los componentes del catalizador durante el pre-mezclado puede ser de 100 a 250 veces mayor que la obtenida en la zona de polimerización.

Una ventaja del sistema catalítico de acuerdo con la invención es que es tan activo que la polimerización se  
20 puede efectuar con un tiempo de permanencia de la solución del polímero en la zona de polimerización inferior a 10 minutos, p. ej., menor de 5 minutos, especialmente si se utiliza un compuesto de alcoholmagnesio como componente del catalizador. Si se desea, se pueden utilizar mayores tiempos de permanencia, por ejemplo de varias horas.  
25

El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona un rendimiento tan alto de polímero por gramo de catalizador utilizado que no es necesario separar el residuo de catalizador del polímero, ya que la proporción presente es aceptable en la práctica. Esto es una ventaja im-  
30



portante, ya que la separación del residuo de catalizador del polímero es una operación costosa y que consume mucho tiempo. El producto obtenido es incoloro aún cuando después de la desactivación del catalizador no se separe el residuo de catalizador del polímero.

5

Los polímeros así obtenidos tienen un alto peso molecular, por ejemplo mayor de 10.000, como se deduce del valor de la viscosidad inherente determinada sobre una solución de 1 g del polímero por litro de decalina a 135°C, o por el índice de fusión determinado de conformidad con el método ASTM D 1238-62T. Generalmente, la viscosidad inherente está comprendida entre 0,5 y 10. El homopolímero de polietileno obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención tiene una alta densidad, p. ej., mayor de 0,95. El índice de fusión de los polímeros está comprendido generalmente entre cero y cincuenta. El polímero puede tratarse por cualquier método conocido, por ejemplo por extrusión, moldeo por inyección o moldeo por vacío, convirtiéndolo en películas, tubos u otras formas.

10

15

20

A continuación se dan Ejemplo, tanto de la invención, como de experimentos comparativos.

#### Ejemplos 1-48

Se efectuaron operaciones con diferentes componentes de catalizador en diversas proporciones, como sigue:

25

Se pusieron 0,5 litros de pentametilheptano en un reactor de vidrio de dobles paredes provisto de agitador, termómetro, tubo de suministro de gas y tubo de descarga de gas. Se calentó el contenido a la temperatura de reacción requerida y se saturó luego con etileno. Se introdujeron después en el reactor el componente de aluminio, el componente

30

380314 27 Jul



de magnesio y el componente de titanio, disueltos todos y cada uno de ellos en pentametilheptano, por este orden. Se hizo pasar una corriente de etileno puro a través del contenido líquido del recipiente de reacción con agitación vigorosa del mismo, y se llevo a cabo la polimerización durante 10 minutos a la presión atmosférica.

Las condiciones del procedimiento se indican en la Tabla 1. La temperatura de polimerización fué de 140°C, a no ser que se indique otra cosa.

Los símbolos Et y Ø utilizados en la Tabla 1 se refieren a etilo y fenilo, respectivamente.

15

20

25

30

380314

21



Tabla 1

Operación	Componentes del Catalizador				Rendimiento de polímero (g de polímero) por mililitro de Ti a 0 atm métricas	Viscosidad inherente		
	(milimoles por litro de pentametilheptano)		Componente de Mg	Componente de Ti				
	Componente de Al	Componente de Al						
1	AlEt <sub>2</sub> Cl	1,0	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Mg	0,05	TiCl <sub>4</sub>	0,1	77	5,07
2	"	1,0	"	0,1	"	0,1	88	4,31
3	"	1,0	"	0,2	"	0,1	52	4,51
4	"	1,0	"	0,4	"	0,1	24	3,63
5	"	0,4	"	0,1	"	0,02	40	-
6	"	2,0	"	0,05	"	0,1	75	4,78
7	"	2,0	"	0,1	"	0,1	80	3,96
8	"	2,0	"	0,2	"	0,1	64	4,71
9	"	2,0	∅ <sub>2</sub> Mg	0,1	"	0,1	36	-
10	"	2,0	"	0,2	"	0,1	23	3,58
11(2)	"	2,0	"	0,1	"	0,1	68	-
12(2)	"	2,0	"	0,2	"	0,1	57	-
13(1)	Al (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl	2,0	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Mg	0	"	0,1	19	4,87
14	"	2,0	"	0,1	"	0,1	102	5,06
15	"	2,0	"	0,1	"	0,1	82	4,67
16	"	2,0	"	0,3	"	0,1	53	5,51
17(1)	AlEt <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	0,2	"	0,05	"	0,1	10	2,74

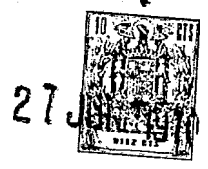
380314

2



Operación	Componentes del Catalizador				Rendimiento de polímero (g de polímero) por mililitro de Ti a 0 atm manométricas	Viscosidad inherente
	(milimoles por litro de pentametilheptano)	Componente de Al	Componente de Mg	Componente de Ti		
18 <sup>1)</sup>	AlEt <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	0,2 (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Mg	0	TiCl <sub>4</sub>	0,1	3,77
19 <sup>1)</sup>	"	"	0,4	"	0,1	3,86
20 <sup>1)</sup>	"	"	1,0	"	0,1	2,83
21	"	"	1,0	"	0,1	2,83
22	"	"	1,0	"	0,1	3,71
23 <sup>1)</sup>	"	"	2,0	"	0,1	3,27
24	"	"	2,0	"	0,1	2,39
25 <sup>1)</sup>	"	"	2,0	"	0,1	-
26	"	"	2,0	"	0,1	2,93
27	"	"	2,0	"	0,1	2,67
28	"	"	2,0	"	0,1	3,54
29 <sup>1)</sup>	AlEtCl <sub>2</sub>	-	2,0	"	0,1	-
30 <sup>1)</sup>	"	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Mg	2,0	"	0,1	-
31 <sup>1)</sup>	"	"	2,0	"	0,1	-
32	"	"	2,0	"	0,1	-
33	"	"	2,0	"	0,1	4,04
34	"	"	2,0	"	0,1	3,26
35	"	"	2,0	"	0,1	-
36	"	"	2,0	"	0,1	-

380314



Opera- ción	Componentes del Catalizador (milimoles por litro de pentametilheptano)			Rendimiento de polímero (g de polímero) por mi- limol de Ti a 0 atm ma- nométricas	Viscosidad inherente
	Componente de Al	Componente de Mg	Componente de Ti		
37 <sup>1)</sup>	AlCl <sub>3</sub>	0,5 (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Mg	TiCl <sub>4</sub>	7	-
38	"	0,85 "	"	123	3,36
39	"	1,0 "	"	208	3,54
40	"	1,25 "	"	165	3,23
41 <sup>1)</sup>	"	1,0 "	"	7	-
42 <sup>1)</sup>	"	1,0 "	"	16	-
43	"	2,0 "	"	200	2,99
44	"	2,0 "	"	146	2,87
45	"	2,0 "	"	110	2,85
46 <sup>1)</sup>	Al (isopre- nil) <sub>3</sub>	2,0 -	"	27	2,96
47 <sup>1)</sup>	"	2,0 (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Mg	"	10	-
48	AlCl <sub>3</sub>	1,5 "	"	246	-

1) No correspondiente a la invención  
 2) En este experimento, el tiempo de polimerización fué de 30 minutos.

380314



Ejemplos 49-55

Un reactor metálico de dobles paredes (de 4,4 l de capacidad), provisto de agitador, termómetro, tubo de suministro y tubo de descarga, se alimentó continuamente con las cantidades indicadas en la Tabla 2 de sesquicloruro de etil-aluminio, dibutilmagnesio y tetracloruro de titanio (excepto cuando se indica otra cosa) disueltos en gasolina. Las corrientes líquidas que contenían los componentes del catalizador se mezclaron previamente a  $-20^{\circ}\text{C}$  durante 1 minuto. Se introdujeron en el reactor, completamente lleno de líquido, las proporciones indicadas de etileno, junto con propileno o butileno en algunos casos, e hidrógeno, disueltos en gasolina. Durante la polimerización, se agitó vigorosamente el contenido del reactor. La presión y la temperatura de polimerización se indican en la Tabla 2, así como el rendimiento y el índice de fusión del polímero obtenido. El contenido de titanio del polímero impurificado se expresa en partes por millón. En el Ejemplo 50, se utilizó didodecilmagnesio en lugar de dibutilmagnesio y tetrabromuro de titanio en lugar de tetracloruro de titanio. En el ejemplo 51 se utilizó butileno en lugar de propileno. En el Ejemplo 55 se utilizó tricloruro de aluminio en sustitución del haluro de organo-aluminio y dietilmagnesio en sustitución del dibutilmagnesio.

5

10

15

20

25

30

Tabla 2

Datos	Ejemplo 49	Ejemplo 50	Ejemplo 51	Ejemplo 52	Ejemplo 53	Ejemplo 54	Ejemplo 55
Velocidad de alimentación de gasolina (l hora)	30,0	30,5	29,6	30,4	30,0	52,2	36,2
Velocidad de alimentación de etileno (moles/hora)	160	162	166	104	104	292	102
Velocidad de alimentación de compuesto de aluminio del catalizador (milimoles/hora)	30,0	30,1	29,4	29,9	33,3	67,5	42,5
Velocidad de alimentación de dialcohidromagnesio (milimoles/hora)	18,0	17,7	17,2 <sup>2</sup> )	17,8	10,0	36,6	41,8 <sup>3</sup> )
Velocidad de alimentación de haluro de titanio (milimoles/hora)	0,2	0,2	0,2 <sup>4</sup> )	0,09	0,077	0,51	0,08
Velocidad de alimentación de hidrógeno (milimoles/hora)	40	158	63	108	-	102	-
Velocidad de alimentación de propileno (milimoles/hora)	-	-	-	3,9	6,2 <sup>5</sup> )	-	6,1
Presión de polimerización (kg/cm <sup>2</sup> )	32	34	34	31	32	30	35
Temperatura de polimerización (°C)	160	167	151	147	130	180	133
Rendimiento de polímero (kg/hora)	4,04	4,27	3,95	2,65	2,67	7,62	2,62
Índice de fusión del polímero	0,5	14,5	0,8	6	0,3	9,5	0,22
Contenido de titanio del polímero (ppm)	2,5	2,3	2,4	1,6	1,4	3,2	1,5



300314

27



1. Tricloruro de aluminio en lugar de sesquicloruro de etilaluminio.
2. Didodecilmagnesio en lugar de dibutilmagnesio.
3. Dietilmagnesio en lugar de dibutilmagnesio.
4. Tetrabromuro de titanio en lugar de tetracloruro de titanio.
5. Butileno en lugar de propileno.

5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 3 de Junio de 1.969 bajo el Nº 6908446 y 14 de Noviembre de 1.969 bajo el Nº 69 17 130, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1. Un procedimiento para la preparación de un polímero de alqueno, que comprende polimerizar uno o más alquenos en un disolvente de los mismos a una temperatura mayor de 110°C con la ayuda de un catalizador obtenido mezclando un halogenuro de titanio y un compuesto de aluminio de la fórmula general  $AlR_{3-m}X_m$  en que R es un grupo hidrocarbonado que contiene, desde 1 hasta 30 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y m es un número de 1 a 3 inclusive, y un compuesto de organor-magnesio, siendo de  $\frac{m-A}{B}$  la proporción molar del compuesto de magnesio al compuesto de aluminio, en que m es el número de átomos de halógeno por cada átomo de aluminio del compuesto de aluminio, A es

25

30

25.6.70

380314



cualquier número entre menos 0,75 y más 0,97 y B es cualquier número entre 2,2 y 2,7 encontrándose entre 8 y 2000 la proporción molar del compuesto de aluminio al compuesto de titanio.

5

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho compuesto de aluminio es un sesquihalogenuro de aluminio o un trihalogenuro de aluminio.

10

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho compuesto de organo-magnesio es un compuesto de alcohol-magnesio.

15

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que dicho compuesto de organo-magnesio es un compuesto de dialcohol-magnesio en que los grupos alcoholilo contienen de 1 a 20 átomos de carbono.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en que dicho compuesto de dialcohol-magnesio es un compuesto de dibutil-magnesio.

20

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que la proporción molar de dicho compuesto de aluminio a dicho halogenuro de titanio se encuentra entre 10 y 1500.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en que dicha proporción molar se encuentra entre 10 y 600.

25

8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que la concentración del halogenuro de titanio en dicho disolvente se encuentra entre 0,0005 y 0,2 milimoles por litro.

30

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que la temperatura de

25.6.70

380314



polimerización está entre 120°C y 260°C.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en que la temperatura de polimerización está entre 130°C y 200°C.

5 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en que en calidad de monómero se utiliza etileno o una mezcla de etileno con a lo máximo 15% en moles de otro monómero alquenicamente insaturado.

10 12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que el tiempo de permanencia de la solución de polímero en la zona de polimerización no es mayor de 10 minutos.

15 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en que el tiempo de permanencia de la solución de polímero no es mayor de 5 minutos.

20 14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que la polimerización se lleva a cabo en un reactor que está enteramente lleno con líquido.

15. Un procedimiento para la preparación de un polímero de alqueno.

25  
30

25.6.70

380314



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

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

27 JUN. 1970

P.A.

Alberto de Euzkano  
Por Poderes *[Signature]*

10

15

20

25

*[Handwritten signature]*  
30  
JQ  
25.6.70

380314