

404514



Int. Cl.: CO8F

P. 51188

DCR-B-PKT/AMD S. 71/35

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

3er. CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

A nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

establecida en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL

Nº 346.261, CONCEDIDA EL 14 DE ENERO DE 1.969 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y LA COPOLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS"

(Clase Internacional CO8f)



404514

En la patente española principal n° 346.261, concedida el 14 de Enero de 1.969, se describe un procedimiento de polimerización y de copolimerización de olefinas en el que se opera en presencia de un catalizador obtenido, por activación
5 con un compuesto organometálico, del producto de la reacción entre un derivado halogenado de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal divalente, exento de grupos hidroxilos.

En el curso de la reacción del derivado halogenado y del soporte sólido, se forman complejos que comprenden
10 halógeno, el metal divalente y el metal de transición. Se ha comprobado que tiene lugar una halogenación superficial del soporte sólido. Sin embargo, esta halogenación es generalmente débil: la cantidad total de halógeno presente es a menudo
15 inferior a 0,05 átomos de halógeno por átomo de metal divalente.

La Solicitante ha encontrado ahora que, cuando se eligen soportes sólidos particulares, la halogenación es mucho más importante y se obtienen complejos metal divalente-metal
20 de transición-halógeno mucho más productivos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización y de copolimerización de las olefinas en el cual se opera en presencia de un catalizador obtenido por activación, con un compuesto organometálico, del producto de
25 la reacción entre un derivado halogenado de un metal de tran-

404514

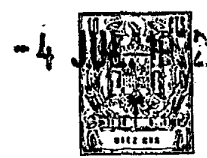


sición y un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal divalente, exento de grupos hidroxilos, conforme a la reivindicación 1 de la patente principal N° 346.261, caracterizado por el hecho de que el soporte sólido se selecciona
5 entre los compuestos oxigenados orgánicos quelatizados de metales divalentes.

En la presente invención, se entiende por compuestos oxigenados orgánicos quelatizados de metales divalentes todos aquellos compuestos en los cuales el átomo de metal
10 divalente posee al menos una secuencia de enlaces normales del tipo metal divalente-oxígeno-carbono y al menos un enlace de coordinación, de tal manera que se forme un heterociclo en el cual está incluido el átomo del metal divalente. Esta definición es la que se admite corrientemente para los complejos quela
15 tizados de metales (véase Enciclopedia Ullmann de Química Técnica, volumen 10, 1958, Munich-Berlin, págs. 628 y 629, & The Condensed Chemical Dictionary, 1965, Nueva York, págs. 248 y 249). Si bien son adecuados todos los compuestos orgánicos quelatizados de los metales divalentes, se prefiere utilizar
20 los de magnesio, calcio, zinc, manganeso, níquel, hierro, cobalto, y estaño. Los mejores resultados se obtienen con los del magnesio.

La naturaleza del compuesto oxigenado orgánico quelatizado, es igualmente, cualquiera. Se prefiere, no
25 obstante, utilizar compuestos en los que los radicales carbo-

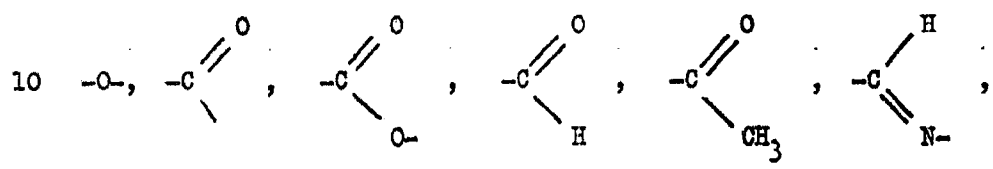
14.6.72
FC



404514

nados unidos al metal divalente para formar el heterociclo contienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Además del átomo de oxígeno que asegura el enlace normal con el átomo de metal divalente, estos radicales

5 comprenden al menos un átomo o grupo que presenta un par de electrones libres susceptible de asegurar el enlace de coordinación, tales como los átomos de nitrógeno y de oxígeno, y en particular los grupos:



$-N=N-$, $-NO$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-CH=N-R$, $-N-R$ y $-NR_2$ en los que R es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo, arilo, cicloalcohilo, alcohilarilo o arilalcohilo.

15 En los compuestos utilizados, la posición de sustitución del átomo que presenta el par de electrones libres que forman el enlace de coordinación en el radical orgánico es tal que el heterociclo formado comprende de 5 a 7 y, preferiblemente, 6 átomos en total.

20 Los radicales carbonados unidos al metal divalente por medio de oxígeno y del enlace de coordinación pueden ser saturados o insaturados, de cadenas ramificadas, de cadenas rectas o cíclicas; asimismo, pueden ser sustituidos. Se seleccionan en particular entre los radicales alcohilo,



404514

alquenilo, arilo, cicloalcoholo, arilalcoholo, alcoholarilo, aci-
lo, aroflo y sus derivados sustituidos.

Entre los compuestos oxigenados orgáni-
cos quelatizados de metales divalentes que son apropiados para
5 el procedimiento de la invención, se pueden citar particularmen-
te los enolatos, tales como los acetilacetatos y los comple-
jos obtenidos a partir de derivados fenólicos que poseen un gru-
po donador de electrones en posición orto con relación al gru-
po hidroxilo, tales como los de la 8-hidroxiquinolefina (véase
10 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Sauerstoff-Ver-
bindungen, VI, parte 2, 1963, págs. 41 a 58).

Son adecuados para la realización de
la invención los compuestos oxigenados orgánicos quelatizados
que comprenden dos ciclos heterocíclicos tales como los que
15 se han especificado arriba, o aquéllos que no comprenden más
que una unidad de este tipo fijada al metal divalente, pero
que presentan además otros radicales unidos al metal divalente.
Entre estos otros radicales, se pueden citar los radicales ha-
logenuros, los radicales derivados de ácidos inorgánicos ta-
20 les como los radicales sulfatos, nitratos, fosfatos o carbo-
natos, los radicales derivados de ácidos orgánicos carboxi-
licos tales como los radicales butanoatos, benzoatos o adipa-
tos, los radicales derivados de alcoholes tales como los radi-
cales metanolatos, etanolatos y ciclohexanolatos, y los radi-
25 cales derivados de fonatos tales como los radicales cresolatos.

404514



Los compuestos oxigenados orgánicos quelatizados que son convenientes para la realización de la invención deben estar prácticamente exentos de grupos hidroxilos fijados al metal divalente. Deben contener, preferiblemente, menos de 0,1 grupo hidroxilo por átomo de metal divalente. En cambio, los grupos hidroxilos unidos al radical carbonado y que no habrían fijado metal divalente, no son perturbadores y no se tienen en cuenta para determinar si el compuesto oxigenado orgánico quelatizado está exento de grupos hidroxilos.

10 La granulometría del soporte sólido no es crítica. Por razones de comodidad, se prefiere sin embargo utilizar partículas cuyo diámetro medio esté comprendido entre 1 y 500 micras y, preferiblemente, entre 40 y 200 micras.

Los catalizadores de la invención comprenden complejos catalíticos obtenidos haciendo reaccionar el soporte sólido con un derivado halogenado de un metal de transición. Por metal de transición, se entienden los metales de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica. Como derivado halogenado, se puede utilizar un halogenuro, un oxihalogenuro o un alcoxihalogenuro. Se prefiere utilizar los derivados bromados y clorados de titanio, de zirconio, de vanadio y de cromo tales como $TiCl_4$, $TiBr_4$, VCl_4 , $VOCl_3$, $VOBr_3$, CrO_2Cl_2 , $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OiC_3H_7)_2Cl_2$, y $Ti(OiC_3H_7)Cl_3$. Los mejores resultados se obtienen con $TiCl_4$. Cuando se utilizan derivados que comprenden radicales alcóxidos, éstos se seleccio

404514



nan preferiblemente entre aquéllos cuyos radicales alcóhdidos, lineales o ramificados, comprenden de 1 a 20 átomos de carbono y más particularmente de 1 a 10 átomos de carbono.

La reacción del soporte sólido con el
5 derivado halogenado se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método. El derivado halogenado se puede utilizar en forma de vapor o en forma de gas diluido eventualmente por un gas inerte, en forma líquida o en forma de solución. Como disolvente, se utilizan en general los diluyentes habitualmente
10 empleados en la polimerización a baja presión de las olefinas. Cuando se opera en solución, se prefiere utilizar concentraciones elevadas del derivado halogenado (más de 50% en peso, preferiblemente). Una manera particularmente cómoda de proceder consiste en poner el soporte sólido en contacto con el
15 derivado halogenado pero mantenido en estado líquido. Por ejemplo, se puede poner el soporte sólido en suspensión en el derivado halogenado, o incluso lavar el soporte sólido por medio del derivado halogenado.

La temperatura y la presión a las que
20 se lleva a cabo esta reacción no son críticas. En general, por razones de comodidad, se opera a la presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 0 y 300°C, con preferencia entre 20 y 150°C. Los reactivos se mantienen en presencia durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar la
25 formación del complejo catalítico. En general, éste se ha for-



404514

mado al cabo de una hora.

Después de la reacción, el complejo catalítico, que es sólido también, se recoge por separado. Puede ser extraído por medio derivado halogenado que ha servido para
5 la reacción y que se mantiene en estado líquido. A continuación, se lava generalmente por medio de un disolvente hidrocarburado inerte a fin de eliminar los reactivos en exceso.

El análisis elemental de los complejos catalíticos así obtenidos muestra que se trata efectivamente
10 de complejos unidos químicamente, producidos por reacciones químicas, y no del resultado de mezclas o de fenómenos de adsorción. En efecto, es imposible disociar el derivado de metal de transición de estos complejos utilizando métodos de separación puramente físicos.

15 Estos complejos comprenden el metal divalente, el metal de transición y el halógeno. La cantidad de halógeno presente es elevada. El análisis demuestra, en efecto, que la relación atómica halógeno/metal de transición es superior a su valor en el derivado halogenado de partida. Así,
20 cuando se parte de $TiCl_4$, la relación atómica Cl/Ti es superior a 4. Además, es también elevada la relación atómica halógeno/metal divalente. En general, esta relación es superior a 0,5 y, la mayor parte de las veces, superior a 1. El contenido elevado de halógeno en los complejos catalíticos de la invención
25 parece ser el resultado de la reacción de los subproductos ga-

404514



seos de la reacción del derivado halogenado con el soporte sólido (principalmente del halogenuro de hidrógeno). Por tanto, es indispensable no tomar medida alguna que tenga por finalidad la eliminación de estos subproductos gaseosos del medio de reacción, a falta de los cuales no se obtienen los complejos catalíticos extremadamente activos de la invención.

Los catalizadores de acuerdo con la presente invención comprenden igualmente un compuesto organometálico que sirve de activador. Se utilizan los compuestos orgánicos de los metales de los grupos Ib, IIA, IIIb y IVb de la Tabla Periódica tales como los compuestos orgánicos de litio, de magnesio, de zinc, de aluminio o de estaño. Los mejores resultados se obtienen con los compuestos orgánicos de aluminio.

Se pueden utilizar compuestos totalmente alcoholados cuyas cadenas alcohol contienen de 1 a 20 átomos de carbono y son rectas o ramificadas, tales como por ejemplo el n-butil-litio, el dietil-magnesio, el dietil-zinc, el trimetil-aluminio, el trietil-aluminio, el trisobutil-aluminio, el tri-n-butil-aluminio, el tri-n-decil-aluminio, el tetraetil-estaño y el tetrabutil-estaño.

Asimismo, se pueden utilizar los hidruros de alcohol-metales en los cuales los radicales alcohol contienen igualmente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como el hidruro de diisobutil-aluminio y el hidruro de trime-

404514

-4



5 til-estaño. Son igualmente convenientes los alcohol-halogenuros de metales en los cuales los radicales alcoholes contienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como el sesquicloruro de etil-aluminio, el cloruro de dietil-aluminio y el cloruro de diisobutil-aluminio.

10 Por último, se pueden utilizar también compuestos organoaluminicos obtenidos haciendo reaccionar trialcohol-aluminios o hidruros de dialcohol-aluminio cuyos radicales contienen de 1 a 20 átomos de carbono con diolefinas que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, y más particularmente los compuestos denominados isoprenil-aluminios.

15 El procedimiento de la invención se aplica a la polimerización de las olefinas de insaturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 20, y preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono tales como el etileno, el propileno, el buteno-1, el 4-metilpenteno-1 y el hexeno-1. Se aplica igualmente a la copolimerización de estas olefinas entre ellas mismas así como con diolefinas que contienen de 4 a 20 átomos de carbono preferiblemente. Estas diolefinas pueden 20 ser diolefinas alifáticas no conjugadas tales como el hexadieno-1,4, diolefinas monocíclicas no conjugadas tales como el 4-vinilciclohexeno, el 1,3-divinilciclohexano, el ciclopentadieno-1,4 ó el ciclooctadieno-1,5, diolefinas alicíclicas que tienen un puente endocíclico tales como el dicitlopentadieno 25 o el norbornadieno, y las diolefinas alifáticas conjugadas tales como el butadieno y el isopreno.

404514



El procedimiento de la invención se aplica particularmente bien a la fabricación de homopolímeros del etileno y de copolímeros que contienen al menos 90% en moles, y con preferencia 95% en moles de etileno.

5 La polimerización se puede llevar a cabo por cualquier procedimiento conocido: en solución, o en suspensión en un disolvente o un diluyente hidrocarbonado, o incluso en fase gaseosa. Para los procedimientos en solución o en suspensión, se utilizan disolventes o diluyentes análogos a los empleados para el lavado del complejo catalítico. Estos son, preferiblemente, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, o sus mezclas. Se puede llevar a cabo, igualmente, la polimerización en el monómero o en uno de los monómeros mantenido en estado líquido.

15 La presión de polimerización está comprendida en general entre la presión atmosférica y 100 kg/cm^2 , preferiblemente 50 kg/cm^2 . La temperatura se selecciona generalmente entre 20 y 200°C , y preferiblemente entre 60 y 120°C . La polimerización se puede llevar a cabo en régimen continuo o discontinuo.

El compuesto organometálico y el complejo catalítico se pueden añadir por separado al medio de polimerización. Asimismo, se pueden poner en contacto, a una temperatura comprendida entre -40 y 80°C , durante un período de tiempo que

404514

-4 JUL



puede ser hasta de 2 horas, antes de introducirlos en el reactor de polimerización. Se pueden poner también en contacto en varias etapas, o incluso añadir una parte del compuesto organometálico antes de la entrada en el reactor, o también añadir
5 varios compuestos organometálicos diferentes.

La cantidad total de compuesto organometálico utilizada no es crítica; está comprendida en general entre 0,02 y 50 milimoles por dm^3 de disolvente, de diluyente o de volumen de reactor, y preferiblemente entre 0,2 y 5 milimoles/
10 dm^3 .

La cantidad de complejo catalítico utilizada se determina en función del contenido de metal de transición en el complejo. Se selecciona en general de tal manera que la concentración esté comprendida entre 0,001 y 2,5 y, preferi-
15 blemente, entre 0,01 y 0,25 mat-g de metal por dm^3 de disolvente, de diluyente o de volumen de reactor.

La relación de las cantidades de compuesto organometálico y de complejo catalítico no es tampoco crítica. Se selecciona en general de tal manera que la relación
20 compuesto organometálico/metal de transición expresada en moles/átomo-gramo sea superior a 1 y, con preferencia, superior a 10.

El peso molecular medio, y por consiguiente el índice de fluidez ("melt index"), de los polímeros fabricados de acuerdo con el procedimiento de la invención, se
25

404514

-4 JUL.



puede regular por adición al medio de polimerización de uno o varios agentes de modificación del peso molecular como el hidrógeno, el zinc o el cadmio-dietilo, los alcoholes o el anhídrido carbónico.

5 El peso específico de los homopolímeros fabricados de acuerdo con el procedimiento de la invención se puede regular igualmente por adición al medio de polimerización de un alcóxido de un metal de los grupos IVa y Va de la Tabla Periódica. Así, se pueden fabricar polietilenos de peso específico intermedio entre el de los polietilenos fabricados conforme a un
10 procedimiento de alta presión y el de los polietilenos clásicos de alta densidad.

Entre los alcóxidos adecuados para esta regulación, son particularmente eficaces los de titanio y vanadio
15 cuyos radicales contienen de 1 a 20 átomos de carbono cada uno. Entre ellos, se pueden citar $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti \left[OCH_2CH(CH_3)_2 \right]_4$, $Ti(OC_8H_{17})_4$, y $Ti(OC_{16}H_{33})_4$.

El procedimiento de la invención permite fabricar poliolefinas con productividades notablemente altas.
20 Así, en la homopolimerización del etileno, la productividad expresada en g de polietileno por g de complejo catalítico excede de 2000 en ciertos casos. Gracias a estas altas productividades y también al hecho de que el contenido de metal de transición en los complejos catalíticos es relativamente bajo, no es necesario purificar más los polímeros.
25

404514



En los polímeros fabricados de acuerdo con el procedimiento de la invención, el contenido residual de metales de transición es particularmente bajo. En general, es inferior a 20 ppm. Ahora bien, son los derivados de estos metales los que resultan perturbadores en los residuos catalíticos, principalmente debido a los complejos coloreados que forman con los antioxidantes fenólicos habitualmente utilizados en las poliolefinas. Es posible así suprimir la operación de purificación en el acabado del polímero, y conseguir una economía muy apreciable.

10 Las poliolefinas fabricadas de acuerdo con el procedimiento de la invención son muy apropiadas para las aplicaciones habituales de las poliolefinas: inyección, extrusión, extrusión-soplado, etc.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención, y no pueden considerarse en absoluto como ilustrativos de la misma.

Ejemplo 1

Se ponen en suspensión 10 g de acetilacetonato de magnesio (pentanodiona-2,4-ato de Mg) de fórmula $Mg(C_5H_7O)_2$ en 150 ml de $TiCl_4$, y se lleva la suspensión a $130^\circ C$. Se mantiene todo en agitación durante 1 hora a esta temperatura, efectuando 6 renovaciones de la carga de $TiCl_4$. Este tratamiento permite eliminar un producto viscoso formado inicialmente y conservar el producto sólido de la reacción de $Mg(C_5H_7O)_2$ con $TiCl_4$. Este último se lava seguidamente con

404514



hexano a ebullición hasta la desaparición de toda traza de $TiCl_4$ en el disolvente de lavado. Seguidamente, se seca bajo vacío a $40^\circ C$ hasta peso constante. El análisis elemental del complejo catalítico obtenido muestra que contiene 109 g de magnesio, 5 104 g de titanio y 550 g de cloro por kg. La relación atómica Cl/Ti es por tanto de 7, y la relación atómica Cl/Mg de 3,2 aproximadamente.

Se introducen 10,4 mg de este complejo catalítico y 200 mg de triisobutil-aluminio en forma de una 10 solución de 40 g/lit en hexano, en un autoclave de 3 litros, de acero inoxidable, que contiene 1 litro de hexano. La temperatura del autoclave se lleva a $85^\circ C$ aproximadamente. Se introduce etileno a una presión parcial de 10 kg/cm^2 e hidrógeno a una presión parcial de 4 kg/cm^2 .

15 Se prosigue la polimerización durante una hora manteniendo la presión constante por adición continua de etileno. Al cabo de 1 hora, se desgasifica el autoclave y se recogen 95 g de polietileno.

La productividad horaria es, por tanto, 20 de 9100 g de PE/g de complejo catalítico. La actividad específica del complejo catalítico referida a 1 gramo de metal activo y a 1 kg/cm^2 de etileno es de 9040 g de PE/h.g de $Ti.kg/cm^2$ de C_2H_4 .

El polietileno obtenido posee un índice de fluidez ("melt index"), medido según la norma ASTM-D 25



404514

1238-57 T, de 0,22 g/10 min.

Ejemplo 2

Se ponen en suspensión 2,5 g de 8-hidroxi
quinoleinato de magnesio (C_9H_6NO)₂Mg, obtenido por reacción de la
5 8-hidroxiquinoleína con $MgCl_2$, en 25 ml de $TiCl_4$ puro, y se pro-
sigue la preparación del complejo catalítico como en el ejemplo
1.

El análisis elemental del complejo catalí-
tico obtenido muestra que contiene 39 g de magnesio, 151 g de ti-
10 tanio y 551 g de cloro por kg. La relación atómica Cl/Ti es por
consiguiente de 5, y la relación atómica Cl/Mg de 9,7 aproxima-
damente.

Se procede a continuación a un ensayo
de polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1,
15 excepto que se utilizan 7,6 mg de complejo catalítico. Al cabo
de 1 hora, se recogen 96 g de polietileno. La productividad
horaria es, por tanto, de 12600 g de PE/g de complejo catalíti-
co, y la actividad específica de 8540 g de PE/h.g Ti.kg/cm² de
C₂H₄.

20 El polietileno obtenido posee un indi-
ce de fluidez de 0,03 g/10 min (bajo una carga de 5 kg).

La presente solicitud que corresponde
a la presentada en Francia, el 21 de julio de 1.971, bajo el
número 71 26788, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
25 vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

404514



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

- 5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal N° 346.261, concedida el 14 de Enero de 1.969 por "Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas" en el que se opera en presencia de un catalizador obtenido por activación, con un compuesto organometálico del producto de la reacción entre un derivado halogenado de
- 10 un metal de transición y un soporte sólido constituido por un compuesto oxigenado de un metal divalente, exento de grupos hidroxilos, caracterizadas porque el soporte sólido se selecciona entre los compuestos oxigenados orgánicos quelatizados
- 15 de metales divalentes.

14.6.72
FC

- 17 -





404514

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el soporte sólido se selecciona entre los compuestos de magnesio, calcio, zinc, manganeso, estaño, hierro, níquel y cobalto.

5 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el soporte sólido se selecciona entre los compuestos que presentan en su molécula al menos una secuencia de enlaces normales del tipo metal divalente-oxígeno-carbono y al menos un enlace de coordinación con el átomo de metal divalente, de tal
10 manera que se forma un heterociclo en el cual está incluido el átomo de metal divalente.

4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el soporte sólido se selecciona entre los compuestos cuyos radicales carbonados unidos al metal divalente por medio
15 del oxígeno y del enlace de coordinación comprenden de 1 a 20 átomos de carbono.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el soporte sólido es seleccionado entre los enolatos.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
20 porque el soporte sólido se selecciona entre los complejos obtenidos a partir de derivados fenólicos que poseen un grupo donante de electrones en posición orto con relación al grupo hidroxilo.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
25 porque el soporte sólido es el acetilacetonato de magnesio.

14.6.72
FC

-4 JUL. 1972



404514

8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el soporte sólido es el 8-hidroxiquinoleinato de magnesio.

9.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
5 PRINCIPAL Nº 346.261, CONCEDIDA EL 14 DE ENERO DE 1.969 POR:
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y LA COPOLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS".

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

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

Madrid, -4 JUL. 1972

P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Fotor.

