

406921



# MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE BARROS DE SALES METALICAS  
SOLIDAS".

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C.071</u>

---

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.  
Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,  
Nacionalidad: norteamericana.



La presente invención se refiere a la producción de polycarboxilatos aromáticos por dismutación de sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos aromáticos. Además, se refiere a la producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de polycarboxilatos aromáticos. También, se refiere ulteriormente a la recuperación y nuevo uso de sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos aromáticos producidas durante la formación de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de polycarboxilatos aromáticos.

Es bien sabido, en la especialidad, que las sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos que tienen grupos carboxilo unidos a los sistemas de anillo aromático pueden ser convertidas en sales de distintos ácidos carboxílicos con cuando menos dos grupos carboxilos en la molécula calentando dichas sales de metales alcalinos a elevadas temperaturas en presencia de un gas protector. Véase a este respecto la Patente USA 2.823.230 que describe, por ejemplo, la producción de tereftalato dipotásico por conversión de benzoato potásico empleando benzoato de cinc para catalizar la reacción. También es sabido que esta transformación es una reacción en estado sólido, es decir que la sal de metal alcalino y el catalizador son calentados en estado sólido para efectuar la transformación llamada dismutación, estando constituido el producto resultante, por ejemplo, por tereftalato dipotásico, que también se encuentra en estado sólido.

Es sabido, además, en la especialidad que el producto de reacción de dismutación, por ejemplo el tereftalato dipotásico puede ser convertido en el correspondiente ácido carboxílico, por ejemplo ácido tereftálico, haciendo reaccionar el producto de reacción de dismutación con un ácido carboxílico aromático, por ejemplo ácido benzoico. Esta reacción es conocida en la especialidad.



lidad como una reacción de metátesis. Véase, por ejemplo, la Patente USA 2.930.813.

35 Durante la reacción de metátesis, se produce, además del producto ácido deseado, la sal de metal alcalino de ácido carboxílico aromático sometido en principio a la reacción de dismutación para producir el producto de dismutación. Por ejemplo, el benzoato potásico puede ser convertido en tereftalato dipotásico en una reacción de dismutación; el tereftalato dipotásico es convertido en ácido tereftálico por reacción con ácido benzoico en la reacción de metátesis, durante la cual se produce también benzoato potásico, partiendo del cual puede producirse tereftalato dipotásico adicional en una reacción de dismutación. Sin embargo, el proceso de reacción de metátesis de dismutación ha tropezado con considerables dificultades en la especialidad

40

45 en lo que concierne a su uso en operaciones comerciales. Entre dichas dificultades, hay el problema de la recuperación, del transporte y del nuevo uso de la sal metálica alcalina del ácido carboxílico aromático que es regenerado durante la reacción de la metátesis.

50 En un procedimiento conocido en la especialidad, el producto de la reacción de metátesis es lavado con agua y filtrado para recuperar una torta sólida de filtración, evaporándose luego hasta la sequedad la solución de filtración resultante para recuperar las sales de metal alcalino y reciclarlas en forma de sólido hacia el reactor de dismutación. Véase, por ejemplo, la

55 Patente USA 2.905.709. Esta técnica, sin embargo, no resuelve con una conveniente técnica de manipulación el problema principal de la recuperación y del transporte de la sal de metal alcalino, siendo difícil y costoso manipular sólidos.

60 Según la presente invención, se ha descubierto que un



barro de una sal metálica sólida de un ácido carboxílico aromá-  
-tico en un dispersante líquido puede ser producido directamen-  
te partiendo de una solución de la misma sal metálica disuelta  
en agua. Más concretamente, según la presente invención, se crea  
65 un procedimiento por el cual una solución acuosa de una sal metá-  
lica disuelta en agua es puesta en contacto con un dispersante  
líquido en una zona de mezcla donde la solución y el dispersante  
son mezclados uniformemente para obtener una mezcla de la solu-  
ción y del dispersante. La mezcla es tratada en una zona de evapo-  
70 ración donde se le aplica a la mezcla calor en cantidad suficien-  
te para evaporar esencialmente el agua de la mezcla y formar así  
un barro constituido por la sal metálica sólida del ácido carbo-  
xílico en el dispersante líquido. El barro así formado es elimi-  
nado luego de la zona de evaporación y destinado a otros usos.

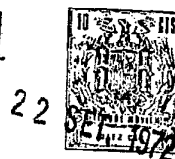
75 El barro así producido, que contiene la sal metálica  
sólida del ácido carboxílico aromático en el dispersante, es muy  
útil en la producción de policarboxilatos aromáticos por dismu-  
tación de sales metálicas alcalinas de ácidos carboxílicos aro-  
máticos, en la que la sal metálica es una sal de metal alcalino.  
80 En este uso, la sal sólida de metal alcalino es el material de  
alimentación convertido en la reacción misma de dismutación y la  
reacción de dismutación es conducida en un sistema de barro.  
Así, el dispersante es no sólo el medio en el cual la sal de me-  
tal alcalino disuelta es convertida en estado sólido y conducida  
35 en él a la reacción de dismutación, sino que es también el dis-  
persante para la reacción de dismutación misma. Por consiguiente  
el ciclo completo, incluida la reacción de dismutación, la recu-  
peración preliminar del policarboxilato aromático del producto  
de reacción de dismutación (donde el policarboxilato aromático  
90 se encuentra en una fase acuosa y el catalizador de reacción de



dismutación gastado se encuentra en una fase orgánica), la reacción de metátesis y la conversión de la solución que contiene la sal de metal alcalino en el barro anteriormente descrito son conducidas enteramente en un medio flúido. En ningún momento ninguno de los materiales necesita ser manipulado exclusivamente como un sólido, aun cuando, por ejemplo, la sal de metal alcalino pasa del estado de disolución al estado sólido.

Se crea así un procedimiento perfeccionado de dismutación para la conversión de una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático en un policarboxilato aromático que contiene cuando menos un grupo carboxilo adicional, donde un barro constituido por una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático, un catalizador de dismutación y un dispersante orgánico inerte de elevado punto de ebullición es sometido a calentamiento a elevada temperatura en presencia de una atmósfera gaseosa para formar el producto policarboxilato deseado. El efluente de la reacción de dismutación es un barro constituido por el policarboxilato aromático deseado, el catalizador de dismutación agotado y el dispersante. El barro del reactor de dismutación es introducido luego en una zona de separación, donde es puesto en contacto con agua para producir dos fases líquidas, siendo una de ellas el catalizador de dismutación agotado en el dispersante, y la otra una solución en agua del policarboxilato aromático deseado. Las dos fases líquidas son separadas, por ejemplo, por decantación. La solución acuosa del policarboxilato aromático deseado es introducida en el reactor de la metátesis, mencionado anteriormente, para la producción del ácido carboxílico aromático con la consiguiente regeneración de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático.

La solución acuosa de la sal metálica que es convertida



125 en un barro de la sal metálica sólida en un dispersante líquido  
es, con preferencia, una solución esencialmente saturada, y, me-  
jor todavía, en la solución saturada se encuentran también cris-  
tales de la sal metálica. La solución saturada puede ser formada  
130 convenientemente sometiendo la solución menos diluída de la sal  
metálica disuelta en agua a una suficiente cantidad de calor pa-  
ra concentrar la solución y formar la solución esencialmente sa-  
turada y, como se ha dicho anteriormente, más preferiblemente to-  
davía, una solución que contiene cristales de sal dispersados en  
la solución saturada.

135 La solución saturada a una temperatura esencialmente  
igual a su punto de ebullición es puesta, luego, en contacto con  
el dispersante en la zona de mezcla. En la zona de mezcla, el  
dispersante y la solución son mezclados bien entre sí para for-  
mar una emulsión o dispersión de la solución saturada en el dis-  
persante. Se prefiere que el dispersante, cuando es introducido  
140 en la zona de mezcla que contiene la solución saturada caliente,  
se encuentre aproximadamente a la misma temperatura que la solu-  
ción saturada. Sin embargo, el dispersante puede encontrarse a  
una temperatura inferior o superior a la temperatura de la solu-  
ción saturada que, como se ha dicho antes, se encuentra esencial-  
mente en su punto de ebullición.

145 La dispersión es introducida preferiblemente en una  
zona de evaporación donde se aplica a la dispersión calor sufi-  
ciente para evaporar toda o esencialmente toda el agua de la dis-  
persión. Esta fase de eliminación del agua es conducida conve-  
nientemente a una temperatura comprendida entre 149 y 260° C. y  
a una presión comprendida entre 5,4 y 54 atmósferas absolutas.  
Cuando el agua es evaporada de la mezcla de solución y dispersan-  
150 te, la sal metálica pasa del estado de disolución al estado sólido.



do. Sin embargo, como la solución estaba mezclada perfectamente con el dispersante, la sal metálica sólida que se ha formado es arrastrada por el dispersante, de modo que, cuando el agua es eliminada por completo, queda un barro de dicha sal metálica so-  
155 lida en el dispersante. El barro producido en la zona de evaporación puede ser introducido directamente en el reactor de dismutación. Sin embargo, toda agua que quede en el barro puede ser eliminada en otra segunda zona de evaporación, donde, además de aplicarse un calentamiento adicional, se hace burbujear anhídri-  
160 do carbónico a través del barro que favorece la eliminación de toda agua en exceso. De esta segunda zona de evaporación el barro resultante de la sal metálica del ácido carboxílico es eliminado en un estado esencialmente exento de agua.

El dispersante útil según la presente invención es un  
165 dispersante que no se descompone en las condiciones del procedimiento, que es inerte a los reactivos y que tiene un punto de ebullición relativamente elevado, es decir, un punto de ebullición más elevado que el agua. Tales dispersantes comprenden los hidrocarburos aromáticos elegidos en el grupo constituido por  
170 hidrocarburos poliaromáticos con dos o más anillos aromáticos, aromáticos polinucleares y mezclas de los mismos. Son ejemplos de tales dispersantes orgánicos el bifenilo, los terfenilos, cuaterfenilos, pentafenilos y polifenilos más pesados; los binaftilos, el naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, trifenileno,  
175 criseno, perileno, pentacenilo y mezclas de los mismos. Es deseable que el dispersante orgánico quede en estado líquido durante todo el procedimiento, por lo cual el compuesto debería tener un punto de fusión inferior a 150° C. aproximadamente. Las mezclas de dos o más de los compuestos pueden ser utilizadas para reducir  
180 el punto de fusión del dispersante. También es deseable que



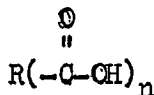
el dispersante tenga un punto de ebullición relativamente elevado, por ejemplo superior a 250° C. aproximadamente, para contribuir a mantener la presión a un bajo nivel.

185 La cantidad de dispersante requerida para formar el barro deseado de sal metálica y dispersante es expresada en términos de relación ponderal entre el dispersante y la sal metálica en la dispersión formada en la zona de mezcla. Así, la relación entre el dispersante y la sal metálica en la dispersión está comprendida entre 0,3 y 5,0 partes en peso de dispersante por parte en peso de sal metálica, y preferiblemente entre 0,8 y 2,0 partes en peso de dispersante por parte en peso de sal metálica.

195 Cuando, en un procedimiento de dismutación, se emplea el procedimiento para producir un barro de una sal metálica sólida de un ácido carboxílico, la sal metálica preferida es una sal de metal alcalino y el ácido carboxílico preferido es un ácido carboxílico aromático, siendo benzoato potásico la sal preferida de metal alcalino de ácido carboxílico aromático. Por consiguiente, el metal alcalino preferido es potasio y el ácido carboxílico aromático preferido es ácido benzoico. Empleando 200 benzoato potásico en un procedimiento de dismutación, el producto de dismutación deseado sería, por tanto, tereftalato dipotásico. El dispersante preferido para el uso en el entero procedimiento es terfenilo.

205 En un aspecto más amplio de la presente invención, además de las sales de metal alcalino de ácido benzoico preferidas en la actualidad, pueden usarse las sales de otros ácidos aromáticos mono- o policarboxílicos. Tales ácidos son los de la fórmula

210





donde R es un grupo aromático o alquilaromático con 6 - 15 átomos de carbono y n es el entero 1, 2 ó 3. Tales ácidos comprenden, por ejemplo, el ácido benzoico, el ácido 2-naftalencarboxílico, el ácido 4-bifenilcarboxílico, el ácido 2,6-naftalendicarboxílico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2-antracencarboxílico, el ácido 1,5-antracendicarboxílico, el ácido 1,5,9-antracentricarboxílico, el ácido 3-fenantrencarboxílico, el ácido 2,3,4-trimetilbencencarboxílico, el ácido 2,4,6-trimetilbencen-1,3-dicarboxílico, el ácido 2-etil-4-hexil-6-metilbencen-1,3-dicarboxílico y el ácido 2,4-dibutilbencen-1,3,5-tricarboxílico.

En todos los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente, el anillo aromático puede llevar radicales alquilo además de los grupos carboxilo siempre que estos sustituyentes de radical alquilo no provoquen una descomposición de la molécula a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura de reacción.

Una vez que se ha recuperado el barro de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático, el barro así producido puede ser introducido en una zona de dismutación y sometido al bien conocido proceso de dismutación. Así, el barro constituido por la sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático y, si se desea, un adecuado catalizador de dismutación es sometido a calentamiento en una atmósfera de gas para efectuar la conversión de la sal de metal alcalino en el policarboxilato aromático deseado.

La reacción de dismutación puede ser ejecutada con o sin catalizadores de transformación, aunque la reacción es influenciada favorablemente por la presencia de catalizadores. Como catalizadores, pueden usarse metales como el cinc, el cadmio, el mercurio, el plomo y el hierro, así como las sales de los metales ane-



teriormente mencionados formadas con los ácidos carboxílicos aromáticos que pueden servir como materiales iniciales para la reacción, o que son formados por esta reacción, por ejemplo sus benzoatos, ftalatos o tereftalatos.

245            Como es sabido, en la reacción de dismutación la cantidad de catalizador usada puede variar dentro de amplios límites y estar comprendida entre 0,1 y 100 gramos de catalizador por mol de carboxilato aromático empleado, y más preferiblemente entre 1 y 50 gramos por mol.

250            La conversión del carboxilato de metal alcalino es ejecutada de manera esencialmente completa en ausencia de oxígeno o de agua. En general, se emplean temperaturas comprendidas aproximadamente entre 350 y 500° C., y más preferiblemente entre 400 y 480° C.

255            El procedimiento puede ser ejecutado en una atmósfera gaseosa. Son ejemplos de tales gases el nitrógeno, metano, argón, neón, butano, etano y helio. En una forma de realización de la invención, se utiliza una atmósfera que contiene adicionalmente cuando menos un 50% molar de anhídrido carbónico. Sin embargo,  
260            la presencia de anhídrido carbónico en la atmósfera en la cual se ejecuta la conversión térmica no es esencial para la obtención de la elevada conversión de reactivo inicial. Además, puede usarse en la ejecución del procedimiento de la invención monóxido de carbono o una mezcla de CO y CO<sub>2</sub>.

265            Pueden emplearse presiones comprendidas entre 1 y 340 atmósferas absolutas, aunque es ventajoso y preferible emplear presiones inferiores comprendidas entre 1 y 68 atmósferas absolutas.

270            Generalmente, son adecuados unos tiempos de reacción comprendidos aproximadamente entre 1 segundo y 48 horas, y prefe-

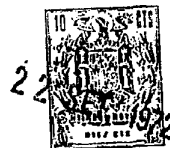


riblemente entre 5 segundos y 2 horas.

275 Además, la reacción de dismutación puede ser favorecida mediante la adición a la mezcla de reacción de sales de metal alcalino, preferiblemente sales potásicas de derivados de ácido ciánico o sus polímeros. Son adecuados los polímeros o derivados de ácido ciánico, por ejemplo, el ácido cianúrico, la cianamida y la diciandiamida. Los derivados de ácido ciánico son empleados, con preferencia, en la forma de sus sales potásicas, siempre que formen sales con los metales alcalinos. En muchos casos, el uso de cianato potásico ofrece ventajas especiales.

285 Los policarboxilatos aromáticos que son producidos en la reacción de dismutación pueden ser recuperados del barro efluente de la reacción añadiendo agua al barro, adición seguida de agitación y sedimentación. Siendo total y esencialmente inmisible con el dispersante orgánico, el agua se separa en una fase líquida separada llevando consigo en solución los policarboxilatos aromáticos solubles en agua. La fase de dispersante orgánico que contiene las partículas de catalizador agotado es eliminada fácilmente de la fase acuosa mediante técnicas clásicas de separación en fases, como por ejemplo por decantación. La fase líquida es introducida entonces en un reactor de metátesis donde el policarboxilato aromático es puesto en contacto con un ácido carboxílico aromático, produciéndose durante la reacción la sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático.

295 El ejemplo siguiente les permitirá a las personas expertas en la materia comprender y practicar mejor la invención. Sin embargo, el ejemplo no está destinado a limitar el alcance de la presente invención.



E J E M P L O :

Se conducen a un reactor de dismutación térmica 79 kgs. por hora de terfenilo, 24 kgs. por hora de anhídrido carbónico, 72 kgs. por hora de benzoato potásico y 3,6 kgs. por hora de benzoato de cinc. Se hace funcionar el reactor a 441° C., 55 atmósferas absolutas, con un tiempo de permanencia de 1 hora. El efluente del reactor se compone de un barro, sacado a una velocidad de 79 kgs. por hora, de terfenilo, 48 kgs. por hora de tereftalato dipotásico dispersado en forma de partículas sólidas en el terfenilo, 1,2 kgs. por hora de carbonato y óxido de cinc, también dispersados en forma de sólido en el terfenilo, 6,1 kgs. por hora de carbonato potásico y 21 y 24 kgs. por hora, respectivamente, de benceno y de anhídrido carbónico. Estos dos últimos componentes son descargados de manera continua del reactor en estado gaseoso.

El barro procedente del reactor de dismutación es mezclado con 163 kgs. por hora de agua y conducido a un recipiente de separación de fase que funciona a 191° C. y a una presión de 17 atmósferas absolutas. La mezcla, en el recipiente, se separa en una fase de agua y una fase de terfenilo. La fase acuosa es retirada a una velocidad de 6,1 kg. por hora de carbonato potásico disuelto y 48 kgs. por hora de tereftalato dipotásico disuelto y 163 kgs. de agua. Toda partícula sólida de óxido de cinc contenida en la fase acuosa es recuperada por filtración. La fase de terfenilo es sacada a la velocidad de 79 kgs. por hora de terfenilo y 1,2 kgs. por hora de partículas sólidas de óxido de cinc dispersadas (incluidas las recuperadas por filtración de la fase de agua) y conducida a una fase de regeneración con catalizador.

La fase acuosa procedente del recipiente de separación



es conducida a un reactor de metátesis al que se añaden 55 kgs. hora de ácido benzoico fundido. El reactor de metátesis se compone de tres o más tanques convencionales con agitador hechos funcionar en serie a 135<sup>o</sup> C., con un tiempo de permanencia de 335 0,5 horas, a presión atmosférica. El ácido benzoico reacciona con el tereftalato dipotásico en el reactor de metátesis, produciendo ácido tereftálico que se separa en forma de cristales, por cristalización de la solución, y benzoato potásico que queda en solución. El efluente procedente del reactor de la metátesis 340 es extraído a la velocidad de 33 kgs./hora de cristales de ácido tereftálico y 72 kgs./hora de benzoato potásico disueltos en 163 kgs/hora de agua. También se descargan del reactor de la metátesis 1,9 kgs/hora aproximadamente de anhídrido carbónico. El efluente del reactor de la metátesis es conducido a un sencillo 345 decantador, donde los cristales de ácido se depositan sobre el fondo y son sacados en forma de barro concentrado (una centrifugación, digo, una centrifugadora o un filtro pueden ser usados en lugar del decantador). El barro concentrado de cristales de ácido es lavado en un filtro o en una centrifugadora con 350 agua a 93<sup>o</sup> C., operación seguida de una nueva reducción a barro y nuevo lavado de los cristales de ácido con agua a 204<sup>o</sup> C. Esencialmente todo el benzoato potásico es separado así, por lavado, de los cristales de ácido tereftálico.

La fase acuosa que contiene benzoato potásico disuelto 355 obtenida del decantador es conducida a un primer evaporador, donde la mayor parte del agua es eliminada por ebullición. Se añaden a la solución acuosa concentrada de benzoato potásico aproximadamente 72 kgs/hora de terfenilo a 204<sup>o</sup> C. y la mezcla resultante es conducida a un segundo evaporador, donde es calentada 360 ulteriormente para eliminar esencialmente toda el agua restante, de-



jando un barro - producido a la velocidad de 72 kgs/hora - de terfenilo y 72 kgs/hora de partículas sólidas de benzoato potásico.

365 El benzoato potásico es así recuperado de la solución y reciclado en estado sólido al reactor de dismutación, sin tener que ser manipulado en forma de sólido.

370 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

375 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

380 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCIÓN que se solicita.

385 1). Procedimiento de preparación de barros de sales metálicas sólidas, especialmente de un ácido carboxílico en un dispersante líquido no acuoso, c a r a c t e r i z a d o por comprender las operaciones siguientes : la mezcla de una solución acuosa de dicha sal con un dispersante líquido para formar una mezcla líquida-líquida de dicha solución y dicho dispersante y la evaporación de manera esencialmente completa del agua

390





donde R es elegido entre los grupos aromáticos y alquilaromáticos con 6 a 15 átomos de carbono y n es 1, 2 ó 3.

425 6). Procedimiento de preparación de barras de sales metálicas sólidas, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicha sal es un benzoato de un metal alcalino.

430 7). Procedimiento de preparación de barras de sales metálicas sólidas, según las reivindicaciones 5) ó 6), caracterizado por el hecho de que dicha solución acuosa es formada por la reacción entre dicho ácido carboxílico aromático y la sal de metal alcalino de un segundo ácido carboxílico aromático.

435 8). Procedimiento de preparación de barras de sales metálicas sólidas, según la reivindicación 7), caracterizado por el hecho de que dicho barro es introducido en una zona de dismutación donde dicha sal de metal alcalino de dicho ácido carboxílico aromático es transformada en dicha sal de metal alcalino de dicho segundo ácido carboxílico aromático.

440 9). Procedimiento de preparación de barras de sales metálicas sólidas, según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de que dicho dispersante comprende bifenilo, un terfenilo, un cuaterfenilo, un pentafenilo, un polifenilo mas pesado, un binaftilo, naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, trifenileno, criseno, perileno o pentacenilo.

445 10). Procedimiento de preparación de barras de sales metálicas sólidas, según las reivindicaciones 8) ó 9), caracterizado por el hecho de que dicha sal de metal alcalino de dicho ácido carboxílico aromático es benzoato potásico, siendo ácido benzoico dicho ácido carboxílico aromático, y tereftalato dipotásico dicha sal de metal alcalino de dicho segundo ácido carboxílico aromático.

450



11). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE BARROS DE SALES METÁLICAS SÓLIDAS".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 22 de Septiembre de 1.972.

P. A.  
*Modesto Pajo*  
P. P.

*Bg*