



11

414668

414668

P.- 52.601

Case T.-739

F.C. 22-4-75

Int. Cl. <sup>2</sup>	C09c

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de KRONOS TITAN-GMBH

entidad alemana

con domicilio en 5090 Leverkusen 1, República Federal  
Alemana.

Por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO DE  
DIOXIDO DE TITANIO CON ESTABILIDAD MEJORADA FRENTE  
A CONDICIONES CLIMATICAS" (Clase Internacional C09c)

16.11.72

414668



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de un pigmento de dióxido de titanio que cuando es empleado en barnices tiene una estabilidad acrecentada frente a condiciones climáticas especialmente una estabilidad mejorada frente a la desintegración en forma de polvo de las superficies recubiertas y un mantenimiento mejorado del brillo.

Desde hace mucho tiempo es sabido mejorar mediante tratamientos ulteriores la estabilidad de pigmentos de dióxido de titanio frente a condiciones climáticas. Así, por ejemplo, el pigmento molido es empastado en agua con adición de un agente auxiliar de dispersión, es sometido eventualmente a una molienda en húmedo y/o a una clasificación, y luego es mezclado con silicato soluble en agua y/o con una sal de aluminio soluble en agua y/o con otras sales metálicas y álcali, es filtrado, lavado, secado y molido. En tal caso, además de silicatos y sales de aluminio se han propuesto una gran cantidad de otras sales, por ejemplo sales de magnesio, zinc, titanio, zirconio y cerio. Así, por ejemplo, se emplean especialmente sales de aluminio y titanio así como silicatos.

Sin embargo la estabilidad frente a la desintegración en polvo, lograda mediante tal tratamiento ulterior, no es suficiente para algunos sectores de utilización. Se logra en efecto obtener un pigmento de rutilo con una es-

414668



5 tabilidad frente a la desintegración en polvo y un mantenimiento del brillo más aún mejorados sometiendo al pigmento sucesivamente a dos tratamientos ulteriores del tipo arriba descrito (memoria de patente alemana 1.198.950). No obstante, este procedimiento tiene la desventaja de que hace necesariás un gran número de etapas de trabajo, de manera que resulta relativamente molesto y costoso.

10 Se ha intentado encontrar un modo de lograr ya solamente con un único tratamiento ulterior una mejora esencial de la estabilidad frente a la desintegración en polvo y del mantenimiento del brillo. Así, el pigmento de dióxido de titanio fue tratado ulteriormente de modo que a continuación de la precipitación de compuestos de titanio, aluminio y eventualmente silicio se añadía una sal de zirconio.

15 Mediante esta adición de la sal de zirconio no se lograba sin embargo ninguna mejora esencial de la estabilidad frente a la desintegración en polvo ni del mantenimiento del brillo. Sorprendentemente, se comprobó sin embargo que puede lograrse una importante mejora en la estabilidad frente

20 a la desintegración en polvo y del mantenimiento del brillo si en el tratamiento ulterior se añade la sal de zirconio antes de las restantes sustancias de tratamiento ulterior y se precipita directamente sobre la superficie del pigmento al menos parcialmente dióxido de zirconio hidratado.

25 Por consiguiente, se ha encontrado un nuevo proce-

414668



dimiento para la preparación de un pigmento de dióxido de titanio con estabilidad mejorada frente a las condiciones climáticas mediante un tratamiento ulterior. En este caso, el tratamiento ulterior se lleva a cabo mezclando un pigmento de dióxido de titanio preparado de cualquier modo en suspensión acuosa con sales solubles en agua de aluminio y zirconio y eventualmente con una o varias otras sales metálicas solubles en agua que forman en la neutralización óxidos hidratados no coloreados y difícilmente solubles u otros tipos de compuestos no coloreados y difícilmente solubles, y/o eventualmente con un silicato soluble en agua, añadiendo a la mezcla eventualmente, en el caso de reacción ácida de la suspensión, una sustancia que reacciona de modo alcalino o una mezcla de sustancias que reacciona de modo alcalino hasta una reacción al menos neutra, y en el caso de reacción alcalina de la suspensión, por el contrario, una sustancia que reacciona de modo ácido o una mezcla de sustancias que reacciona de modo ácido hasta una reacción al menos neutra, y filtrando, lavando, secando y moliendo el pigmento así tratado. El procedimiento está caracterizado porque la sal de zirconio es añadida antes de las restantes sustancias y el zirconio es precipitado al menos parcialmente, antes de la precipitación de otros óxidos hidratados y/o de otros compuestos difícilmente solubles, en forma de dióxido de zirconio hidratado, sobre la superficie del

16.11.72

414668



pigmento de dióxido de titanio.

Por medio del procedimiento según el invento es posible obtener ya mediante un único tratamiento ulterior pigmentos de rutilo con una estabilidad frente a la desintegración en polvo y un mantenimiento del brillo tan buenos como los que hasta ahora sólo podían lograrse con un tratamiento ulterior doble, sin tener que emplear los elevados costos del procedimiento últimamente citado.

Ya se obtienen muy buenos resultados cuando se emplean sólo sales de zirconio y aluminio. No obstante, pueden emplearse adicionalmente también una o varias otras sustancias de tratamiento ulterior. Una forma de realización especial del procedimiento según el invento está caracterizada porque en el tratamiento ulterior, además de las sales de aluminio y zirconio, se emplean una sal de titanio y/o una sal de zinc y/o un silicato.

Para la neutralización de la suspensión pueden servir como sustancias con reacción alcalina, por ejemplo, hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos o de los metales alcalino-térreos, amoníaco o carbonato amónico. Como sustancias con reacción ácida son apropiados, por ejemplo, ácidos tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Una forma de realización especialmente ventajosa del invento está caracterizada porque en calidad de sustancia o mezcla de sustancias con reacción alcalina o ácida que sirve

414668



para la neutralización de la suspensión se utilizan en lo esencial una o varias sustancias, que también en la neutralización forman un óxido hidratado no coloreado y difícilmente soluble o un compuesto de otro tipo no coloreado y  
5 difícilmente soluble. Ejemplos de sustancias con reacción alcalina son silicato de metal alcalino o aluminato de metal alcalino. Como sustancias con reacción ácida son apropiadas, por ejemplo, sales con reacción ácida de aluminio y titanio, por ejemplo cloruros o sulfatos. Esta forma de  
10 realización tiene la ventaja de que se ahorra agente de neutralización. Evidentemente, pueden emplearse también de modo simultáneo o en diferentes momentos ambos tipos de agentes de neutralización con reacción alcalina o ácida.

Es esencial que se precipite directamente sobre el  
15 pigmento de dióxido de titanio ya al menos una parte del dióxido de zirconio hidratado, antes de que sean precipitados otros óxidos hidratados u otros tipos de compuestos difícilmente solubles. Por ejemplo, si en el tratamiento ulterior se parte de una suspensión alcalina de pigmento,  
20 que en general posee un valor de pH de 9-10, entonces precipita habitualmente ya inmediatamente durante y/o después de la adición de la sal de zirconio (que en general reacciona de modo ácido) hasta 0,5% en peso de dióxido de zirconio hidratado, calculado como  $ZrO_2$  y referido al pigmento  
25 empleado, disminuyendo el valor de pH hasta dentro del

16.11.72



414668

margen ácido. Si la suspensión de pigmento no es tan alcalina o si ya al comienzo se desea precipitar más cantidad de dióxido de zirconio hidratado, entonces se procede ventajosamente desplazando el valor del pH de la suspensión, después de haber añadido la sal de zirconio y antes de añadir las restantes sustancias de tratamiento ulterior, al margen de precipitación del dióxido de titanio hidratado.

Cada una de las sustancias utilizadas en el tratamiento ulterior puede emplearse en cantidades usuales. La sal de zirconio ya es activa en una cantidad de 0,2% en peso, calculado como  $ZrO_2$  y referido al pigmento empleado. La cantidad a utilizar no está nítidamente delimitada en el margen superior, pero en general por razones de costo no deberá exceder de 1% en peso. Se prefiere especialmente una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso.

Puede ser sometido al procedimiento de acuerdo con el invento un pigmento de dióxido de titanio preparado de un modo cualquiera. Este pigmento puede ser preparado de acuerdo con los más diferentes procedimientos, tales como por ejemplo el llamado proceso del sulfato o el llamado proceso del cloruro.

En particular, el tratamiento ulterior se puede llevar a cabo por ejemplo del siguiente modo: el pigmento de dióxido de titanio - eventualmente con adición de un agente auxiliar de dispersión - es empastado en agua y luego

414668



es sometido eventualmente a una molienda en húmedo y/o a una clasificación. Luego se añaden a la suspensión, convenientemente efectuando un mezclado a fondo, una sal de zirconio, por ejemplo cloruro de zirconilo o sulfato de zirconio. Después de que eventualmente se hubo añadido a continuación un agente de neutralización, se agregan en cualquier orden de sucesión, convenientemente también efectuando un mezclado a fondo, una sal de aluminio y eventualmente una o varias otras sales metálicas y/o eventualmente un silicato soluble en agua, por ejemplo un silicato de metal alcalino. Todas las sustancias son añadidas convenientemente en forma de soluciones acuosas. A la mezcla se agrega eventualmente, en el caso de reacción ácida de la suspensión, una sustancia que reacciona de modo alcalino (por ejemplo un álcali o amoníaco y/o un aluminato de metal alcalino) hasta reacción al menos neutra. En el caso de reacción alcalina de la suspensión, se agrega por el contrario una sustancia que reacciona de modo ácido (por ejemplo un ácido y/o una sal con reacción ácida) hasta reacción al menos neutra. El pigmento así tratado es separado por filtración, lavado, secado y molido.

Eventualmente, el pigmento, después de la aplicación de las sustancias inorgánicas, puede ser tratado de manera de por sí conocida con sustancias orgánicas.

Para ensayar los pigmentos de dióxido de titanio pre-

414668



parados de acuerdo con el invento, éstos fueron incorpora-  
dos en barnices y se midió su desintegración en polvo y su  
brillo en función de la duración de acción de las condicio-  
nes climáticas. En este caso se procedió en particular del  
5 siguiente modo:

Para la preparación de una pasta se hicieron pasar  
dos veces por una amasadora de tres rodillos 75 g de pig-  
mento de dióxido de titanio y 50 g de una resina alcídica  
modificada con ácido graso media en aceite. 75 g de esta  
10 pasta fueron mezclados con 94 g más de la resina y 24,7 g  
de una solución que consistía en 160 partes de trementina  
mineral, 40 partes de acetato de etilglicol y 24 partes de  
etilglicol y a la que se habían añadido de manera usual  
agentes secantes y pequeñas cantidades de un aceite de si-  
15 licona y un agente de disminución de la formación de pieles.  
La mezcla fue aplicada sobre una placa de acero, fue seca-  
da previamente durante una hora y luego fue secada en es-  
tufa a 90°C durante una hora.

Las pinturas fueron sometidas a condiciones climáti-  
20 cas en ciclos de veinte minutos en un aparato de meteori-  
zación con arco de carbón, en el que dentro de cada ciclo  
las muestras fueron expuestas a irradiación durante 17 mi-  
nutos y fueron rociadas con agua durante 3 minutos. La me-  
dición de la desintegración en polvo se efectuó de acuerdo  
25 con la norma DIN 53.159. Como valor de medición para la es-

414668



tabilidad frente a la desintegración en polvo sirvió el número de días que transcurrieron hasta que se comprobó visualmente un comienzo de la desintegración en polvo. El brillo fue determinado por medio de un medidor de brillo 5 Gardener-20<sup>a</sup>. Como valor de medición para la conservación del brillo sirvió el número de días que transcurrieron hasta que el brillo hubo disminuido a 25% del brillo máximo.

Mediante los siguientes Ejemplos debe explicarse el 10 invento con más detalle. Las sustancias de tratamiento ulterior, cuando no se ha dicho otra cosa, se emplean en formas de soluciones acuosas de cloruro de zirconilo, sulfato de titanilo, vidrio soluble, sulfato de aluminio y sulfato de zinc con un contenido de 100 g por litro, calculado como el correspondiente óxido. 15

Ejemplo 1.

Un pigmento de rutilo preparado según el procedimiento del sulfato fue empastado en agua desalificada con adición de hidróxido de sodio, hexametafosfato de sodio y monoisopropanolamina como agente auxiliar de dispersión. Para 20 el tratamiento ulterior se calentaron a 60°C 17 litros de la suspensión obtenida (correspondientes a 5 kg de TiO<sub>2</sub>), que tenía un valor de pH de 9,5. Bajo agitación constante y manteniendo la temperatura se agregaron entonces 150 ml 25 de solución de cloruro de zirconilo, correspondientes a

414668

11



0,3% de  $ZrO_2$ , referido al pigmento empleado; después de la adición se agitó durante 10 minutos. En este caso el valor del pH disminuyó a aproximadamente 2.

Seguidamente se efectuaron sucesivamente las siguientes adiciones:

- 1.- 500 ml de solución de sulfato de titanilo, correspondientes a 1% de  $TiO_2$ , referido al pigmento empleado; después de esto se agitó durante 10 minutos.
- 2.- 500 ml de solución de vidrio soluble, correspondientes a 1% de  $SiO_2$ , referido al pigmento empleado; después de la adición se agitó durante 10 minutos;
- 3.- 1.000 ml de solución de sulfato de aluminio, correspondientes a 2% de  $Al_2O_3$ , referido al pigmento empleado; siguió una agitación durante 10 minutos;
- 4.- solución diluida de amoníaco hasta un valor de pH de 8,4; después de la adición se agitó durante 30 minutos.

La suspensión fue filtrada, lavada repetidamente con agua desalificada y secada en una estufa de secado durante 15 a 20 horas a  $120^{\circ}C$ . A continuación, el pigmento fue molido finamente sobre un molino de chorro o de energía de fluido.

#### Ejemplo 1a.

El mismo pigmento de rutilo que el del Ejemplo 1 fue preparado para el tratamiento ulterior tal como se describió en el Ejemplo 1. Después de ello se efectuaron sucesi-

414668



vamente las siguientes adiciones, agitándose durante 10 minutos antes de cada otra adición.

- 1.- 500 ml de solución de sulfato de titanilo;
- 2.- 500 ml de solución de vidrio soluble;
- 5 3.- 1.000 ml de solución de sulfato de aluminio;
- 4.- lejía de sosa diluida hasta un valor de pH de 9;
- 5.- 150 ml de solución de cloruro de zirconilo;
- 6.- solución diluida de amoníaco hasta un valor de pH de 8,4.

Las adiciones correspondían respectivamente a 1% de  
10  $TiO_2$ , 1% de  $SiO_2$ , 2% de  $Al_2O_3$  y 0,3% de  $ZrO_2$ , referido al pigmento empleado.

Después de esto, el pigmento fue tratado ulteriormente igual que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 2.

15 Se trabajó como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que la cantidad de la solución añadida de cloruro de zirconilo fue de 500 ml, correspondientes a 1% de  $ZrO_2$ , referido al pigmento empleado.

Ejemplo 2a.

20 Se repitió el Ejemplo 2, con la diferencia de que la adición de cloruro de zirconilo se efectuó igual que en el Ejemplo 1a, después de la adición del sulfato de aluminio y de lejía de sosa, pero en una cantidad correspondiente a 1%, calculado como  $ZrO_2$  y referido al pigmento empleado.  
25 do.

414668



Ejemplo 2b.

Se trabajó igual que en el Ejemplo 2a con la diferencia de que se suprimió la adición de lejía de sosa y cloruro de zirconilo, y de que la cantidad de la solución añadida de sulfato de aluminio fue de 1.500 ml, correspondientes a 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, referido al pigmento empleado.

Todos los productos fueron ensayados, del modo arriba descrito, en lo que se refiere al mantenimiento del brillo y a la estabilidad frente a la desintegración en polvo.

Los resultados están recopilados en la Tabla.

Tabla

Ejemplo	Tratamiento ulterior con	Comienzo de la desintegración en polvo <sub>x</sub> )	Mantenimiento del brillo <sub>xx</sub> )
1	0,3 % ZrO <sub>2</sub> 1 % TiO <sub>2</sub> 1 % SiO <sub>2</sub> 2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	45,5
1a	1 % TiO <sub>2</sub> 1 % SiO <sub>2</sub> 2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3 % ZrO <sub>2</sub>	12,3	38,4
2	1 % ZrO <sub>2</sub> 1 % TiO <sub>2</sub> 1 % SiO <sub>2</sub> 2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,3	47,5
2a	1 % TiO <sub>2</sub> 1 % SiO <sub>2</sub> 2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 % ZrO <sub>2</sub>	15	42,3
2b	1 % TiO <sub>2</sub> 1 % SiO <sub>2</sub> 3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	39,1

16.11.72

414668



- x) Días transcurridos hasta el comienzo de la desintegración en polvo
- xx) Días transcurridos hasta una disminución a 25% del brillo máximo.

5           A partir de los datos de la Tabla se desprende que, desde luego, mediante un tratamiento ulterior con cloruro de zirconilo se logra una cierta mejora de la estabilidad frente a la desintegración en polvo y del mantenimiento del brillo, cuando este compuesto es añadido después de las  
10 restantes sustancias de tratamiento ulterior (compárese el Ejemplo 2a con el Ejemplo 2b); no obstante, esta mejora es sólo pequeña y no justifica los costos de la sal de zirconio y el gasto técnico necesario para su adición. De modo enteramente diferente a ello se logra sorprendentemente una  
15 gran mejora de la estabilidad frente a la desintegración en polvo y del mantenimiento del brillo, cuando se agrega el cloruro de zirconilo no al final del proceso sino antes de las restantes sustancias de tratamiento ulterior (compárense los Ejemplos 1 y 2 con los Ejemplos 1a y 2a).

20           En lo que sigue se aportan Ejemplos adicionales de la realización del procedimiento de acuerdo con el invento:

Ejemplo 3.

          Un pigmento de rutilo preparado de acuerdo con el proceso del cloruro fue preparado para el tratamiento ulterior  
25 igual que en el Ejemplo 1. Después de esto, se efectuaron

414668



las siguientes adiciones:

- 1.- 250 ml de solución de cloruro de zirconilo.
- 2.- 500 ml de solución de sulfato de titanilo;
- 3.- 1.500 ml de solución de sulfato de aluminio;

5 Las cantidades añadidas correspondían respectivamente a 0,5% de  $ZrO_2$ , 1% de  $TiO_2$  y 3% de  $Al_2O_3$  referido al pigmento empleado.

Después de cada adición se agitó durante 10 minutos. La adición de amoníaco y el tratamiento ulterior del pigmento se efectuaron igual que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4.

Se repitió el Ejemplo 3, con la diferencia de que a continuación de la adición de sulfato de aluminio y antes de la adición de amoníaco se agregaron 250 ml de solución de sulfato de zinc, correspondientes a 0,5% de  $ZnO$ , referido al pigmento empleado.

Ejemplo 5.

Un pigmento de rutilo preparado de acuerdo con el proceso del cloruro fue preparado para el tratamiento ulterior tal como se describe en el Ejemplo 1. En 20 litros de la suspensión (correspondientes a 6 kg de pigmento de rutilo) se efectuaron seguidamente las siguientes adiciones:

- 1.- 300 ml de solución de cloruro de zirconilo;
- 2.- 600 ml de solución de sulfato de titanilo;
- 25 3.- 770 ml de una solución de aluminato de sodio con un con-

11 MAY 1973

414668

tenido de 175 g de  $Al_2O_3$  por litro;

4.- 450 ml de una solución que contenía sulfato de aluminio y sulfato de zinc en cantidades, respectivamente, de 100 g de  $Al_2O_3$  y 66,7 g de ZnO por litro.

5 Después de cada adición se agitó durante 10 minutos. La suspensión tenía, después de efectuarse estas adiciones, un valor de pH de 7,5, de manera que se hizo innecesaria la adición de amoníaco. Luego, la suspensión fue tratada ulteriormente igual que en el Ejemplo 1. La cantidad de las  
10 sustancias de tratamiento ulterior empleadas correspondía respectivamente a 0,5% de  $ZrO_2$ , 1% de  $TiO_2$ , 3% de  $Al_2O_3$  (en total) y 0,5% de ZnO referido al pigmento empleado.

Ejemplo 6.

Se repitió el Ejemplo 5, con la diferencia de que  
15 en lugar de la solución que contenía sulfato de aluminio y sulfato de zinc se utilizaron 450 ml de la solución de sulfato de aluminio utilizada en los Ejemplos 1 a 4. La cantidad de las sustancias de tratamiento ulterior empleadas correspondía respectivamente a 0,5% de  $ZrO_2$ , 1% de  $TiO_2$   
20 y 3% de  $Al_2O_3$ , referido al pigmento empleado.

También los pigmentos preparados en los Ejemplos 3 a 6 tenían una sobresaliente estabilidad frente a las condiciones climáticas.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 13 de Mayo de 1972,  
25

16.11.72

414668

11



bajo el Nº P 22 23 524.1, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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:

- 1.- Procedimiento para la preparación de un pigmento de dióxido de titanio con estabilidad mejorada frente a condiciones climáticas por medio de un tratamiento ulterior que se lleva a cabo mezclando un pigmento de dióxido de titanio preparado de cualquier modo en suspensión acuosa con sales solubles en agua de aluminio y zirconio y eventualmente una o varias otras sales metálicas solubles en agua que forman en la neutralización óxidos hidratados no coloreados y difícilmente solubles u otros tipos de compuestos no coloreados y difícilmente solubles y/o eventualmente un silicato soluble en agua, agregando a la mezcla eventualmente, en el caso de reacción ácida de la suspen-

*M/E*  
16.11.72

414668

11



sión, una sustancia con reacción alcalina o una mezcla de  
sustancias con reacción alcalina hasta reacción al menos  
neutra, y en el caso de reacción alcalina de la suspensión,  
por el contrario, una sustancia con reacción ácida o una  
5 mezcla de sustancias con reacción ácida hasta reacción al  
menos neutra, y filtrando, lavando, secando y moliendo el  
pigmento así tratado, caracterizado porque la sal de zir-  
conio es añadida antes de las restantes sustancias y el  
zirconio es precipitado sobre la superficie del pigmento  
10 de dióxido de titanio en forma de dióxido de zirconio hi-  
dratado al menos parcialmente antes de la precipitación de  
otros óxidos hidratados y/o de otros compuestos difícil-  
mente solubles.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
15 terizado porque en el tratamiento ulterior, además de las  
sales de aluminio y zirconio, se emplean una sal de titanio  
y/o una sal de zinc y/o un silicato.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,  
caracterizado porque en calidad de sustancia o mezcla de  
20 sustancias con reacción ácida o alcalina que sirve para la  
neutralización de la suspensión se utilizan en lo esencial  
una o varias sustancias que también en la neutralización  
forman un óxido hidratado no coloreado y difícilmente so-  
luble u otro tipo de compuesto no coloreado y difícilmente  
25 soluble.

*ME*  
16.11.72.

414668



4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el valor del pH de la suspensión, después de haber añadido la sal de zirconio y antes de añadir las restantes sustancias de tratamiento ulterior es desplazado al margen de precipitación del dióxido de zirconio hidratado.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal de zirconio es añadida en una cantidad de 0,2 - 1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5% en peso, calculado como  $ZrO_2$  y referido al pigmento empleado.

6.- Procedimiento para la preparación de un pigmento de dióxido de titanio con estabilidad mejorada frente a condiciones climáticas.

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

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

Madrid, 11 MAYO 1973

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Per Feder.

*ante*

16.11.72  
H.M.C.