



MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

426146

por: 20 AÑOS

en ESPAÑA

F.C. 16-1-76

Int. Cl.²: C08G

Solicitante: Plate Bonn Gesellschaft mit beschränkter Haftung.

Nacionalidad: Alemana.

Domicilio: 53 Bonn, Dransdorfer Weg 21, República Federal Alemana.

Prioridad: Solicitud correspondiente a la Patente depositada en -
Alemania bajo el número P 23 24 159.0, de fecha 12 de
Mayo de 1973.

Inventores: Dr. Fritz Raabe.

Eduard de Jong.

Enunciado: "METODO PARA LA FABRICACION DE COPOLIAMIDAS QUE CON-
TIENEN CAPROLACTAMA, LAURINLACTAMA Y HEXAMETILENO--
DIAMINA ADIPICA COMO ELEMENTOS BASE".

-----ooOoo-----

426146

-2-



5.- El presente invento se refiere a copoliamidas que contienen coprolactama, laurilactama, y hexametileno-diamina adipinica, así como otros componentes que forman poliamidas como elementos base, un método para la fabricación de estas copoliamidas y su empleo para sellado en caliente.

10.- El empleo de copoliamidas, que contiene 80-20% en peso del elemento base laurilactama y correspondientemente 20-80% en peso de los elementos base de una o varias otras sustancias que forman poliamidas para la fabricación de cuerpos moldeados de elevado poder adhesivo a elevada temperatura, que resultan adecuados para el sellado en caliente, es ya cosa conocida (DT-AS I 253 449). Se prefiere especialmente el empleo de copoliamidas a base de los elementos laurilactama y preferentemente caprolactama y/o hexametilendiamina adipinica o hexametilendiamina sebáica. Estas copoliamidas conocidas que contienen condensados o tres monómeros formadores de poliamida como elementos base, se emplean en gran medida en la industria de la confección para el sellado en caliente de textiles, especialmente tejidos. Las copoliamidas descritas en la DT-AS I 253 449 tienen sin embargo un punto de fusión relativamente elevado, que es superior a los 110°C de modo que no se pueden emplear para el sellado en caliente de substratos sensibles a la temperatura como cuero, tejidos naturales y/o artificiales, napas, fieltros, sayales y similares. Para el sellado en caliente de tales substratos sensibles a la temperatura se desean materiales cuya temperatura de fusión sea inferior a los 115°C, y a ser posible incluso inferior a los 110°C ó a los 105°C.

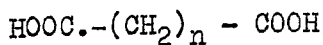
30.- El objeto del invento consiste en encontrar sustancias adecuadas para el sellado en caliente de substratos sensibles a la temperatura que posean un elevado poder adhesivo a elevadas --

426146



temperaturas de sellado y con refrigeración posterior siendo - sin embargo muy resistentes a los detergentes químicos.

Objeto del presente invento son las copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametilendiamina --
5.- adipínica como elementos base, que se caracterizan por el hecho de que contienen además como elemento base una sal de hexametilendiamina de un ácido dicarboxílico alifático de fórmula



en la cual n puede ser 7, 8, 10 u 11,

10.- estando polimerizados los elementos base en el copolímero en -- las siguientes proporciones:

Caprolactama	25-35% en peso
Laurilactama	20-40% en peso
Hexametilendiamina adipínica	8-25% en peso
15.- Sal de hexametileno-diamina	
del ácido de fórmula 1	10-40% en peso

Es además objeto del presente invento para la fabrica-
ción de copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametilendiamina adipínica como elemento base, que se carac-
20.- terizan por el hecho de que los mencionados elementos y otro ele-
mento base que es una sal de hexametilendiamina de un ácido di-
carboxílico alifático de fórmula



en la cual n puede ser 7, 8, 10 u 11,

25.- se polimerizan bajo presión y a elevada temperatura en una fórmu-
la ya conocida.

Las copoliamidas definidas anteriormente se utilizan - para el sellado en caliente. Sorprendentemente poseen las copolia-
midas según el presente invento un punto de fusión muy bajo infe-
30.- rior a 110°C, un poder adhesivo extraordinariamente bueno a ele-

426146



vada temperatura de modo que se pueden emplear de forma ventajosa para el sellado en caliente de substratos sensibles a la temperatura y una elevada resistencia a los detergentes químicos.

5.- Según el presente invento se prefieren aquellas copoliámidas cuyos elementos bases están polimerizados en la copoliámida en las siguientes proporciones:

Caprolactama 30% en peso

Laurinlactama 30-35% en peso

10.- Hexametenodiamina adipínica 10-15% en peso

Sal de hexametenodiamina del ácido de fórmula I 15-35% en peso

Se prefiere especialmente la sal de hexametenodiamina del ácido dicarboxílico de fórmula 1 en una cantidad de 2P-30% de peso en la copoliámida.

15.- Los ácidos de fórmula general 1 tienen los nombres siguientes:

n = 7 Acido acelaico

n = 8 Acido sebácico

20.- n = 10 Acido dodecandicarboxílico

n = 11 Acido brasílico

25.- Se prefieren especialmente según el invento los ácidos de fórmula 1 en los cuales n = 7, 8 u 10, aunque se prefieren especialmente los ácidos con n = 7 u 8 ya que son productos técnicos de fácil obtención y producen copoliámidas que se pueden emplear con ventajas especiales para el sellado en caliente.

30.- La fabricación de las copoliámidas se realiza según el invento en forma ya conocida. Como en el caso de la fabricación de C12-poliámida a partir de laurinlactama se trabaja aquí



- por lo general a temperaturas de 280-300°C, de preferencia - 290°C aproximadamente y presiones de 10 a 50 atm. aproximadamente, de preferencia 15-30 atm. En estas condiciones se polimeriza durante varias horas. A continuación se condensa posteriormente de preferencia durante algunas horas, de preferencia de 1 a 3 horas a 250-300°C. Se utilizan los catalizadores usuales que se conocen para la polimerización de laurilactama, ruptores de cadena y/o de más aditivos así como las condiciones usuales para los procesos químicos. Se trabaja de forma especialmente favorable en atmósfera sin aire, es decir en una atmósfera de gas inerte. Se prefieren las copoliamidas según el invento para sellado en caliente en forma de polvo fino que se aplica sobre los substratos a encolar. La viscosidad adecuada de la poliamida que se emplea para la fabricación de hojas es de 1,4 a 1,5. Este número designa la viscosidad de solución de una solución al 0,5% de copoliamida en m-Cresol a 25°C.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

Las copoliamidas utilizadas en el invento pueden contener otros aditivos en la forma usual, por ejemplo colorantes.

- 20.- Las copoliamidas utilizadas según el invento son copolímeros que se obtienen en la polimerización común de una mezcla de generadores de poliamida. Los elementos base están condensados en distribución estadística en la cadena de polímeros. Los efectos sorprendentes descritos no se consiguen si los generadores de poliamida se polimerizan por separado a monopoliamidas fundiéndose éstas entonces juntas.
- 25.-

Las copoliamidas según el invento pueden contener también pequeñas cantidades de otros formadores de poliamida condensados.

- 30.- Debido a la facilidad de obtención y a la perfecta --

426146



posibilidad de reproducción de la fabricación con producción de poliamidas con propiedades constantes no resulta conveniente por lo general añadir otros formadores de poliamida.

- 5.- Con la ayuda de las copoliamidas en el invento se pueden encolar substratos de tipos variados, especialmente substratos sensibles a la temperatura con substratos del mismo tipo o diferentes. Entre las superficies a encolar se pone una copoliamida, según el invento, en forma de polvo de preferencia. La copoliamida puede utilizarse también en forma de hojas, hilos, hilos cortados en trozos cortos, etc.
- 10.- A continuación se prensan los substratos con la poliamida según el invento aplicando una temperatura elevada. La temperatura de prensado se rige en primer lugar según la sensibilidad a la temperatura del substrato. Como las copoliamidas según el invento desarrollan ya un poder adhesivo excelente con temperaturas de sellado muy bajas de por ejemplo 100 a 130 ó hasta 150°C según su zona de fusión, se pueden emplear temperaturas de sellado muy bajas. Al enfriar la temperatura ambiente se produce la solidificación y la unión de los substratos encolados. No es preciso un secado ni un evaporado de los disolventes.
- 15.- Las copoliamidas según el invento en forma de polvo pueden aplicarse sobre un substrato a encolar con las máquinas aplicadoras de polvo que se utilizan normalmente en la industria del revestimiento. También es posible recubrir solo ciertas zonas de la superficie del substrato con el polvo de copoliamida. También es posible recubrir solo ciertas zonas de la superficie del substrato con el polvo de copoliamida. Ejemplos de substratos a encolar son los materiales textiles de sustancias naturales y/o sintéticas como lana, seda, algodón, poliésteres, poliamidas y similares. También se pueden sellar en caliente otros substratos sen
- 20.-
- 25.-
- 30.-

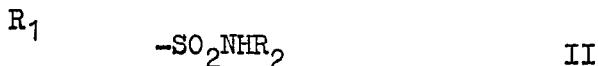
426146



sibles a la temperatura como cuero, hojas de plástico y similares empleando las copoliamidas según el invento.

Las copoliamidas, según la invención, pueden mezclarse con plastificantes antes de su utilización. Plastificantes adecuados son, por ejemplo, los derivados del ácido sulfónico de la siguiente fórmula

5.-



10.-

en la cual R₁ corresponde a hidrógeno o metilo y R₂ a hidrógeno, un grupo menor de alquilo o un grupo de ciclohexilo.

15.-

En especial se prefieren las etilamidas de ácido benzoilsulfónico o de ácido toluenosulfónico. Se pueden obtener los correspondientes productos comerciales. Estos productos comerciales representan, por ejemplo, mezclas de alquilamidas de ácido toluenosulfónico- p u -o. También el ácido fenol carboxílico o sus ésteres alquílicos se pueden emplear como plastificantes. Como ejemplos: Butil-p-hidroxibenzoato, lauril-p-hidroxibenzoato, p-ácido oxibenzoico, octil-p-oxibenzoato. Igualmente se pueden utilizar como plastificantes bisfenol A y otras combinaciones.

29.-

Evidentemente deben emplearse en cada caso los plastificantes indicados para las copoliamidas utilizadas, esto lo sabe el técnico en la materia. Los plastificantes se incorporan en las copoliamidas al ser mezclados con las mismas y calentados a temperaturas superiores a la temperatura de fundición. Con estas temperaturas pueden ser extrusionadas para fabricar cuerpos moldeados como hilos, láminas, u otras cosas similares. Asimismo se pueden producir polvos.

25.-

30.-

Si las copoliamidas se utilizan en forma de polvos, resulta en algunos casos conveniente, dispersar éstos polvos de copoliamidas en unas dispersiones acuosas, aplicar éstas disper-



4 3 1 4 6

siones, por ejemplo, sobre piezas textiles a unir, sobre todo en entretelas para prendas de vestir, secar y ablandecer los textiles así recubiertos, fijarlos y pegarlos por calentamiento con las telas a unir, por ejemplo, mediante utilización de la plancha o de la prensa de planchar (Observar, por ejemplo, DT-PS 2 007 971 y DT-AS 2 229 308).

- 5.- Normalmente las dispersiones contienen espesantes y estabilizantes, para obtener unas dispersiones estables. Pueden utilizarse los espesantes y estabilizantes conocidos para el técnico en la materia, por ejemplo, ácidos polímeros orgánicos, ácidos grasos de cadenas largas y similares. Es conveniente que las dispersiones sean poco alcalinas. Cuando se emplean tales dispersiones, entonces se prefiere en especial, no fundir los plastificantes con las copoliámidas, como se describió antes, sino añadir los plastificantes a las dispersiones como un componente más.

- 10.- La cantidad de plastificante puede llegar a ser hasta el 50% del peso de la cantidad total de copoliámida y plastificante. Sobre todo se prefiere que la cantidad de plastificante sea aproximadamente hasta un 25% de peso en relación a la cantidad total de copoliámida y plastificante.

- 15.- Ya se indicó anteriormente, que las copoliámidas pueden contener, según la invención, colorantes u otras adiciones habituales. En éste sentido, las copoliámidas pueden contener, por ejemplo, antioxidantes habituales, productos que disminuyan la inflamabilidad y especialmente blanqueadores ópticos, así como productos que produzcan una fluorescencia. El experto conoce gran cantidad de tales productos, que se pueden adquirir como productos comerciales. Naturalmente deben emplearse sustancias accesorias resistentes a las temperaturas de pegamento por calen
- 20.-
- 25.-
- 30.-



1974

426146

tamiento.

Ejemplo 1

En una autoclave con agitador se pesan y se introducen

350 partes en peso de copralactama

- 5.- 150 " " " de sal de ácido adípico hexametilendiamina
- 350 " " " de laurilactama
- 150 " " " de sal de ácido acelaíco-hexametilendiamina
(Sal 6.9)
- 12 " " " de ácido adípico, como regulador del grado
de polimerización.
- 10.- 100 " " " agua destilada

El oxígeno del aire se elimina introduciendo varias veces a presión nitrógeno purificado posteriormente.

- 15.- La masa de reacción se calienta a 290°C y la presión del interior de la autoclave se limita a 25-30 atmósferas colocando la válvula de forma adecuada. Se agita la masa de reacción durante tres horas en las condiciones de temperatura y presión indicadas. A continuación se reduce la presión durante 12 horas hasta alcanzar la presión normal. Bajo una pequeña corriente de nitrógeno y agitando la masa de reacción durante dos horas se condensa posteriormente sin presión.
- 20.-

Una vez acabada la fase de condensación posterior sin presión se reduce la temperatura a 180-200°C y la masa dundida se saca, refrigera y granula por medio de una bomba de ruedas dentadas a través de una tobera en forma de monohilo.

- 25.- Los granulados resultantes presentan una zona de fusión de 95-102°C - medida en un microscopio de mesa de calefacción KOFLER y una viscosidad de disolución relativa de 1,45, medida a 25°C en solución al 0,5% en m-Cresol por medio del viscosímetro Ostwald.
- 30.-

426146



La sal de ácido acelaico, y hexametenodiamina utilizada en este ejemplo se fabricó de la forma siguiente a partir de un tipo de ácido acelaico que se obtiene en el mercado con la designación de EMEROX 1144:

- 5.- Se disuelve 1 mol (190,0 g) de EMEROX 1144 bajo reflujo en isopropanol y se mezcla, agitándolo con 1,02 moles (118,5 g) de Hexametenodiamina, igualmente disuelta en isopropanol. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se seca. La sal resultante de ácido acelaico - hexametenodiamina (sal 6,9) tiene una zona de fusión de 150-152° C y un pH de 7,6, medido en una solución acuosa al 1%.

Ejemplo 2:

En las condiciones de policondensación mencionadas en el ejemplo 1 se hacen reaccionar

- 15.- 300 partes en peso de caprolactama
- 100 " " de sal AH
- 300 " " de laurinelactama
- 300 " " de sal de ácido acelaico-hexametenodiamina
- 12 " " de ácido adípico como regulador del grado de polimerización
- 20.- 100 " " de agua destilada

resulta una copoliamida con una zona de fusión de 90-95°C medida con un microscopio de mesa de calefacción KOFLER.

Ejemplo 3:

- 25.- Análogamente al ejemplo 1 se fabrica una copoliamida con una zona de fusión de 85-80°C a partir de los componentes siguientes:

- 300 partes en peso de caprolactama
- 150 " " de sal AH
- 30.- 400 " " de laurinelactama

426146

9



150 partes en peso de sal de ácido sebácico-hexametileno--
diamina (Sal 6,10)

12 " " de ácido adípico

Ejemplo 4:

5.- En las condiciones de policondensación mencionadas en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 300 partes en peso de caprolactama

150 partes en peso de sal AH

400 " " de laurilactama

10.- 150 " " de sal de ácido dodecandicarboxílico-hexametilendiamina-sal
(6,12 sal)

12 " " Acido adípico

100 " " de agua destilada

15.- se obtiene una copoliámida con una temperatura de fusión de 95-102°C. La sal 6.12 utilizada se fabrica, como se indica en el ejemplo 1, a partir de los componentes que se obtienen en el comercio.

Ejemplo 5:

20.- Análogamente a las condiciones de policondensación mencionadas en el ejemplo 1 se fabrica a partir de los componentes siguientes una copoliámida con una temperatura de fusión de 100-110°C.

300 partes en peso de la caprolactama

25.- 150 " " de sal AH

350 " " de laurilactama

135,5 " " de ácido brasílico (Acido dicarboxílico C₁₃)

64,5 " " de hexametilendiamina

12 " " de ácido adípico

30.- Ejemplo 6 a 15:

426146



De forma análoga al método descrito en el ejemplo 1 se fabricaron copoliamidas a partir de los productos indicados en la siguiente tabla 1. En dicha tabla se utilizaron las abreviaturas siguientes:

- 5.- 6 = Caprolactama
- 12 = Laurinlactama
- 6.6 = Sal AH
- 6.9 = Sal de hexametenodiamina-ácido acelaico
- 6.10 = Sal de hexametenodiamina-ácido sebácico
- 10.- 6.12 = Sal de hexametenodiamina-ácido dodecandicarboxílico
- 6.13 = Sal de hexametenodiamina-ácido brasílico

Las temperaturas de fusión de las copoliamidas obtenidas se indican asimismo en la tabla 1.

- 15.- En los ejemplos pueden modificarse las cantidades de elementos base empleadas por lo general en un $\pm 3\%$ o por lo menos $1,5\%$ aproximadamente sin que se ejerza una influencia muy desfavorable sobre las propiedades de las copoliamidas obtenidas.



Tabla 1

Ejemplo	Composición de monómeros								Zona de fusión	
	% 6	% 12	% 6.6	% 6.9	% 6.10	% 6.12	% 6.13	°C		
6	25	35	20	20	---	---	---	95 - 100		
7	30	20	20	30	---	---	---	98 - 106		
8	30	30	20	20	---	---	---	95 - 100		
2	30	30	10	30	---	---	---	92 - 98		
9	30	35	15	20	---	---	---	90 - 100		
10	30	40	15	15	---	---	---	90 - 95		
11	30	40	10	20	---	---	---	101 - 107		
1	35	35	15	15	---	---	---	95 - 102		
12	30	35	15	---	20	---	---	85 - 91		
13	30	30	10	---	30	---	---	91 - 99		
3	30	40	15	---	15	---	---	85 - 90		
14	30	30	10	---	---	30	---	95 - 103		
15	30	35	15	---	---	20	---	96 - 103		
4	30	40	15	---	---	15	---	95 - 102		
5	30	35	15	---	---	---	20	100 - 110		

426146



Ensayo comparativo:

En este ensayo comparativo se compara el poder adhesivo de una copoliámida según el invento con una copoliámida que contiene solamente los elementos base caprolactama, laurínlactama y sal AH.

5.-

Como poliámidas según el invento se utiliza la copoliámida del ejemplo 13 que posee una viscosidad de fusión de 3000 poise a 140°C.

Como copoliámida de comparación se utilizaron los siguientes elementos base que forman las poliámidas siguientes:

10.-

30% de Caprolactama

45% de Laurínlactama

25% de sal AH

La temperatura de fusión de esta copoliámida es de 110-120°C y la viscosidad de fusión es de 2000 poise a 140°C.

15.-

Las poliámidas se molturaron enfriándolas y se separaron haciéndolas pasar por tamiz en una fracción de 0 - 200 nm.

Las dos fracciones de polvo se aplicaron sobre una guarnición usual en el comercio por medio de una máquina de puntos utilizada en la industria del revestimiento con un peso de aplicación de 16 ± 1 g. por m². en una trama de 11 -mesh.

20.-

Las guarniciones revestidas así obtenidas se plancharon en una prensa de planchado eléctrica, de las utilizadas en la industria de la confección, con una parte superior a base de poliéster/algodón y variando la temperatura de la placa y la duración del prensado con una presión de prensado constante de 350 p/cm²,

25.-

Con una máquina de desgarro se midió la resistencia a la exfoliación en láminas de 2,5 cms. de anchó.

30.-

Se midieron las resistencias a la exfoliación indica-

426145



das en la tabla 2 (p/2,5 cm).

Tabla 2

5.-	Duración de prensado (segundo)	Temperatura de las placas de la prensa de planchado (°C)					
		110	120	130	140	150	
10.-	6	400	700	600	800	900	Invento
		-	-	100	200	200	Comparación
10.-	10	500	900	900	900	1200	Invento
		-	-	200	300	400	Comparación
15.-	15	700	1100	1100	1200	1200	Invento
		-	-	300	400	700	Comparación
15.-	18	700	1200	1000	1100	1600	Invento
		-	-	350	500	800	Comparación

20.- En la tabla se vé que ya en temperaturas de las placas de la prensa de planchado muy bajas es decir con temperaturas de sellado muy bajas, de 110 y 120°C se obtiene una buena adherencia mientras que a estas temperaturas de sellado no se obtiene una adherencia con la copoliamida según el estado actual de la técnica. La copoliamida según el estado actual de la técnica solo da una buena adherencia a temperaturas de sellado más elevadas.

25.- La presente solicitud, que corresponde a la depositada en Alemania bajo el número P 23 24 159.0, de fecha 12 de Mayo de 1973; se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30.- NOTA

426146

-16-



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

REIVINDICACIONES

- 5.- 1ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametilendiamina - adípica como elementos base, que se caracteriza por el hecho de que los mencionados elementos base y otro elemento base que es una sal de hexametilendiamina de un ácido dicarboxílico -- alifático de fórmula
- 10.-
$$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$$
 en la cual n es igual a 7,8, 10 u 11, se polimerizan bajo presión y a temperatura elevada en las proporciones cuantitativas siguientes:
- | | | |
|------|--|----------------|
| 15.- | Caprolactama | 25-35% en peso |
| | Laurilactama | 20-40% en peso |
| | Hexametilendiamina adípica | 8-25% en peso |
| | Sal de hexametilendiamina del ácido de fórmula 1 | 10-40% en peso |
- 2ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que
- 20.- contienen caprolactama, laurilactama y hexametilendiamina - adípica como elementos base, según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que los elementos base se polimerizan en las siguientes proporciones cuantitativas:
- | | | |
|------|--|----------------|
| 25.- | Caprolactama | ~ 30% en peso |
| | Laurilactama | 30-35% en peso |
| | Hexametilendiamina adípica | 10-15% en peso |
| | Sal de hexametilendiamina del ácido de fórmula 1 | 15-35% en peso |
- 3ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que
- 30.- contienen caprolactama, laurilactama y hexametilendiamina -



426146



adípica como elementos base, según una de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, que se caracteriza por el hecho de que el elemento ba se sal de hexametenodiamina del ácido dicarboxílico de la fórmula 1 se polimeriza en una proporción de 20-30% en peso.

- 5.- 4ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametenodiamina - adípica como elementos base, según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª que se caracteriza por el hecho de que en la fórmula 1 n puede ser 7, 8 ó 10.
- 10.- 5ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametenodiamina - adípica como elementos base, según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª que se caracteriza por el hecho de que en la fórmula 1 n puede ser 7 u 8.
- 15.- 6ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametenodiamina - adípica como elementos base, según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, que se caracteriza por el hecho de que la polimerización se realiza a una temperatura de 280-300°C y una presión - de 10-50 atmósferas.
- 20.- 7ª.- Método para la fabricación de copoliamidas que contienen caprolactama, laurilactama y hexametenodiamina - adípica como elementos base, según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª que se caracteriza por el hecho de que se condensa posteriormente a presión normal a 250-300°C durante 1 a 3 horas.
- 25.-





426146

8ª.- "METODO PARA LA FABRICACION DE COPOLIAMIDAS QUE
CONTIENEN CAPROLACTAMA, LAURINLACTAMA Y HEXAMETILENODIAMINA --
ADIPICA COMO ELEMENTOS BASE".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre
sente memoria que consta de DIECIOCHO hojas, escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid, 9 de Mayo 1974

R. GONZALEZ VACAS