



324381

P - 31.459

Docket N° 4057

324381

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CELANESE COATINGS COMPANY (anteriormente conocida con el nombre de Devoe & Reynolds Company, Inc.), entidad norteamericana establecida en Federal Land Bank Building, 224 East Broadway Louisville, Kentucky, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE UN ESTER DE RESINA FORMADOR DE REVESTIMIENTOS "

La presente invención se refiere a composiciones acuosas para revestimiento, y más en particular a dispersiones o emulsiones de ésteres de resina, especialmente ésteres de resinas epoxi, adecuadas para revestimientos. En la invención se incluyen las sales de amina, que actúan como agentes catiónicos emulsificantes o dispersantes, en composiciones acuosas para revestimiento que contienen los ésteres de resina epoxi. Las composiciones de revestimiento según la presente invención son adecuadas para revestimientos electroforéticos, y en la invención se incluyen



procedimientos para revestimiento electroferético.

5 Según la naturaleza exacta del éster de resina epoxi, y de la sal de amina y similares, el éster de resina epoxi estará dispersado o emulsificado. Para mayor conveniencia, las dispersiones y emulsiones se denominarán genéricamente "dispersiones", salvo en los ejemplos, en los que el término dispersión se usará específicamente, en vez de genéricamente. Igualmente, se usará el término "agen-
10 te dispersante" para indicar genéricamente a los agentes dispersantes y emulsificantes. Los agentes dispersantes de la presente invención son sales de ácidos carboxílicos con aminas terciarias. Para mayor conveniencia, estas sales se denominarán genéricamente, en lo sucesivo, sencillamente "sales de amina".

15 Las sales de amina según la presente invención se escogen sobre la base de que se puedan descomponer por electrolisis y sean buenos agentes dispersantes para los ésteres de resina epoxi. Para conseguirlo, las aminas terciarias elegidas para la práctica de la presente
20 invención son aminas terciarias grasas, en las que la cadena grasa de carbono tiene de 12 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20.

25 El ácido carboxílico que forma la sal con la amina terciaria es, preferiblemente, ácido fórmico, ácido acrílico, ácido acético o ácido propiónico. Se prefieren estos ácidos de menor peso molecular, ya que durante la electrolisis de la dispersión se pueden descomponer como gases, que pueden pasar a la atmósfera y, por ello, no contribuyen a la acumulación de productos
30 secundarios en el baño. Sin embargo, también se pueden

324381

1 B MA



5

10

15

20

25

30

usar ácidos carboxílicos que tengan una parte alifática de 3 a 8 átomos de carbono unida al grupo carboxílico; a medida que se electroliza la dispersión, los grupos carboxilos se pueden descomponer a dióxido de carbono y agua, y la parte alifática puede quedar como aceite en el baño, pudiéndose separar fácilmente por medios tales como decantación, si se desea. Son especialmente preferidos el ácido fórmico y ácido acético, particularmente el primero, ya que sus sales de amina terciaria dispersan con gran eficacia a los ésteres epoxi, y estos ácidos se descomponen muy fácilmente, formando solamente gases.

Las resinas epoxi cuyos ésteres se dispersan y aplican como revestimiento según la presente invención, son poliéteres glicídilicos bien conocidos, y, por tanto, no es preciso discutirlos aquí extensamente. La más útil de estas resinas de epóxido se prepara por reacción de un fenol polivalente con epihalohidrina o glicerildihalohidrina y la cantidad suficiente de un álcali cáustico para que se combine con el halógeno de la halohidrina. Los productos resultantes de la reacción de un fenol polivalente con epiclorhidrina o glicerildiclorhidrina son productos monómeros, o polímeros de cadena recta, caracterizados por la presencia de más de un grupo epóxido, es decir, con una equivalencia 1,2-epoxi mayor de 1. Entre los fenoles divalentes que se pueden usar para este fin se incluyen el bisfenol, resorcina, catequina, hidroquinona, metilresorcina, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis-(4-hidroxifenil)-etano y 1,5-dihidroxinaftaleno. La preparación de poliepóxidos a partir de fenoles polivalentes y epihalohidrina se describe en

324381



las Patentes U.S. 2.467.171, 2.538.072, 2582.985, 2.615.007 y 2.698.315, siendo la proporción de halohidrina a fenol divalente al menos igual a 1,2:1, hasta aproximadamente 10:1.

5 Se hacen resinas de mayor punto de ebullición por reacción de tales resinas con otra nueva cantidad de fenol divalente, menor que la equivalente al contenido de epóxido en la resina, como se indica en la Patente U.S. 2.615.008. Otros ejemplos de halohidrinas, pueden ser el
10 2-cloro-1,2-epoxibutano, 3-bromo-1,2-epoxihexano, 2-cloro-1,2-epoxioctano y similares. Otro grupo de poliéteres glicídlicos se produce por reacción de un alcohol polivalente con epiclorhidrina o glicerildiclorhidrina, como se expone en la Patente de Zech, U.S. 2.581.464. Aún otros
15 grupos de poliéteres glicídlicos son aquellos modificados con grupos funcionales cianurato, como se expone en las Patentes U.S. 2.809.942, 2.864.805, 2.893.978, 2.971.942, 2.947.725, 2.947.726 y 2.940.953, y los modificados con
20 compuestos de órganosilicio, como se expone en las Patentes U.S. 3.003.992, 3.150.116 y 3.154.597.

Los ésteres de resina epoxi que se usan en la presente invención son usuales, y, por tanto, no es necesario describirlos aquí con detalle. Los ésteres de resina epoxi típicos se forman a partir de ácidos aceitosos insaturados, tales como los ácidos grasos descritos
25 en la Patente U.S. 2.502.518, y de ácidos aceitosos con poca insaturación, tales como los aceites tall, como se describe en la Patente U.S. 2.493.486. Estos se pueden emplear en relación con cantidades seleccionadas de ácidos
30 aceitosos saturados y/o con ácidos anhídridos poli-

324381

18 MA



básicos y ácidos monobásicos de alto peso molecular, como se expone en la Patente U.S. 2.504.518. Además, se pueden emplear condensados modificados de fenoles y ácidos grasos, así como resinas.

5 Los ésteres de resina epoxi usuales que se usan en la presente invención están esencialmente exentos de funcionalidad epoxi. Esto se debe a que los ésteres de resina epoxi dispersados, en la presente invención, están expuestos a los grupos amino, y la funcionalidad epoxídica en el éster de resina produciría una gelificación, mediante el curado usual catalizado con aminas.

10

Se pueden usar y añadir diversos pigmentos a las dispersiones según la presente invención, como será evidente para las personas versadas en la materia. Cuando las dispersiones se han de usar como imprimación es ventajoso incorporar en ellas pigmentos tales como sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio y silicato magnésico, así como sílice, óxido crómico, arcilla, talco, baritas, negro de humo, óxido de titanio, etc.

15

En general, las dispersiones según la presente invención, adecuadas para procedimientos de revestimiento, se preparan entremezclando el éster de resina epoxi, pigmento (si se desea), amina, ácido carboxílico y agua. Desde luego, si se desea, se puede formar independientemente la sal de la amina con el ácido carboxílico, y mezclar la sal de amina con los demás componentes.

20

25

Resulta ser particularmente conveniente mezclar algo de amina con el pigmento, durante la molienda del pigmento, por ejemplo en un molino de guijarros, en presencia de un vehículo usual de molienda, tal como agua

30



o xileno, u otro vehículo usual de molienda; y, en una
operación independiente, mezclar con gran relación de ciza-
llamiento el éster de resina epoxi, la pasta de pigmento
procedente del molino, más amina, el ácido carboxílico y
5 agua, formando así la dispersión final; es general, la can-
tidad de agua adicional que se añade en la segunda opera-
ción es tal que la dispersión es invertida, de agua en -
aceite a aceite en agua. Análogamente, usando, por ejem-
plo, un molino de rodillos o un molino de pintura Baker-
10 Perkins, se puede formar en el molino una pasta con el és-
ter de resina epoxi, y el pigmento, en presencia de un
vehículo usual de molienda, y en una segunda operación se
mezcla la pasta del molino, bajo gran relación de cizalla-
miento, con la amina, el ácido y agua, para obtener la dis-
15 persión final; de nuevo, se añade generalmente agua en tal
cantidad que la dispersión es invertida de agua en aceite
a aceite en agua. Estas técnicas de formulación son simples
ejemplos, y para las personas versadas en la materia será
evidentes otras.

20 Al hacer las dispersiones de la presente
invención, la cantidad de amina usada es preferiblemente
de aproximadamente 5 a 15%, basado en el peso del éster
de resina epoxi, y la cantidad de ácido carboxílico usado
es de aproximadamente 0,5 a 1,5 equivalentes de ácido por
equivalente de amina. Cuando se usa pigmento, la relación
entre pigmento y aglutinante (es decir, éster de resina
25 epoxi) puede ser de hasta aproximadamente 1:1; desde lue-
go la máxima proporción de pigmento que se puede usar de-
pende de la naturaleza del pigmento concreto que se esté
considerando, y estas proporciones se pueden determinar
30 rutinariamente por las personas versadas en la ma-

324381

18 M



5 teria; así, por ejemplo, cuando se usan pigmentos de poder cubriente relativamente pequeño, tales como baritas, la relación entre pigmento y aglutinante puede ser de hasta aproximadamente 1:1, mientras que, por otra parte, con el negro de humo, que tiene muy grande poder cubriente, sería un derroche emplear una relación entre pigmento y aglutinante mayor de aproximadamente 1:20.

10 Aunque los revestimientos hechos con las dispersiones de la presente invención se secan al aire, o se cuecen, sin añadir agentes de curado ni modificadores, en las dispersiones se pueden incorporar, para obtener un curado de mayor dureza o más rápido, agentes de curado o modificadores usuales tales como resinas de urea, resinas fenólicas, resinas de melamina, poliamidas, polisulfuros, 15 poliaminas, resinas de benzoguanamina, ácidos, y otros. Cuando se usa un agente modificador, o de curado, resinoso, tal como una resina de melamina o una resina de benzoguanamina, a veces resulta ser conviene elevar la temperatura de la resina a añadir, y/o de la dispersión, para 20 ayudar a la dispersión de la resina en la dispersión a la que se añade.

25 Para obtener dispersiones de buena estabilidad, pero evitando el coste e inconvenientes de manipular con un exceso de agua, las dispersiones de la presente invención se pueden hacer inicialmente con concentración de aproximadamente 45 a 65% en peso de sólidos no volátiles (es decir, éster de resina epoxi, pigmento y agente de curado o modificador no disuelto, si hay). Para los fines de revestimiento, las dispersiones se 30 diluyen con agua, a concentraciones comprendidas aproximadamente entre 3 y 25% en peso de sólidos no volátiles.



Generalmente, las dispersiones de la presente invención son ácidas a las concentraciones adecuadas para revestimiento; así, por ejemplo, cuando se usa ácido fórmico, el pH de la dispersión será generalmente de aproximadamente 3,5 a 5; en general, para todas las dispersiones de revestimiento de la presente invención, el pH será aproximadamente de 3 a 7. Se pueden preparar revestimientos, a partir de las dispersiones de revestimiento de la presente invención, usando técnicas usuales, tales como pulverización, aplicación con rodillos, a brocha, revestimiento por inmersión, etc.

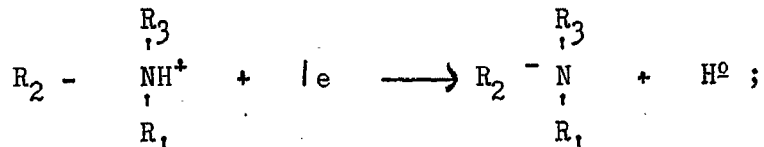
Las dispersiones de revestimiento de la presente invención son especialmente útiles en los procedimientos de electrorrevestimiento o electroforesis. Se constituye el cátodo con el artículo a revestir, que tiene una superficie conductora; el recipiente que contiene a la dispersión puede ser el ánodo, o se puede disponer en el recipiente un ánodo independiente. El establecimiento de un potencial eléctrico entre cátodo y ánodo hace que la resina se aplique sobre el cátodo, como revestimiento.

Se considera la hipótesis de que el mecanismo del electrorrevestimiento es el siguiente:

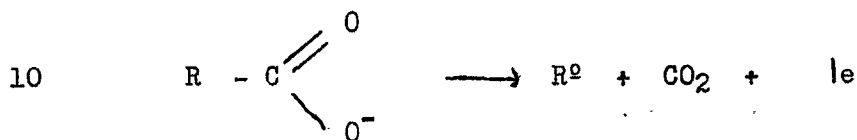
Cuando se aplica un potencial eléctrico a la dispersión, los iones amino, $R_2 - \overset{\overset{R_3}{|}}{\underset{\underset{R_1}{|}}{N}}H^+$, de la sal

de amina terciaria, que llevan protones, emigran hacia el cátodo, llevando a la resina con cualquier pigmento, agente modificador y de curado, y en el cátodo tiene lugar la siguiente reacción:

324381



5 mientras en el ánodo tiene lugar la siguiente reacción con los iones carboxilato, $R - \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ O^- \end{array}$, que emigran hacia el ánodo llevando una carga negativa:



Globalmente, el éster de resina epoxi, con pigmentos y agentes modificadores y de curado, si los hay, y el componente amínico, que está insolubiliza-
 15 do, son electrodepositados en el cátodos, mientras que el ácido carboxílico, si es ácido fórmico, se descompone en el ánodo formando dióxido de carbono e hidrógeno ga-
 seoso, que pasan a la atmósfera, y si es ácido acético forma dióxido de carbono y etano, que pasan a la atmósfera,
 20 y, análogamente, si es ácido acrílico forma dióxido de carbono y butadieno, si es ácido propiónico forma dióxido de carbono y butano, etc. Los ácidos se eligen sobre la base de que cuando se usan para formar la sal de ami-
 na, esta sal de amina sea sustancialmente soluble en
 25 agua, e ionizable.

Los revestimientos de la presente inven-
 ción se pueden secar al aire a temperaturas ambiente, o se pueden curar térmicamente (es decir, cocer). Se han
 obtenido excelentes películas calentando los revesti-
 30 mientos a de 149 a 205°C. durante de 15 a 45 min. Se



pueden usar secantes (es decir, agentes de secado) para obtener curados de los revestimientos, pero en la mayoría de los casos no son necesarios.

5 Los revestimientos o películas preparados con las dispersiones de la presente invención tienen excelente flexibilidad y adhesión, así como buena resistencia a la pulverización con sales, y buena resistencia al agua hirviendo. Uno de los principales campos de utilidad para los revestimientos de la presente invención es como pintura de imprimación para automóviles y
10 utensilios. Sin embargo, también se pueden usar los revestimientos para formar revestimientos superiores decorativos o protectores.

15 A continuación se ilustrará más la invención por referencia a los siguientes ejemplos. El término "poder de acceso", tal como aquí se usa, se define como la capacidad de una composición de revestimiento electroforético para cubrir áreas de electrodo que están apantalladas, o que no están directamente enfrentadas al
20 electrodo de carga opuesta. Esta capacidad para cubrir áreas entrantes varía con el grado de apantallamiento. Si se mantiene constante el grado de apantallamiento, el poder de acceso se define como tanto por ciento, es decir:

25

$$\% \text{ de acceso} = \frac{\text{área apantallada total revestida}}{\text{área apantallada total}} \times 100$$

30 En otras palabras, por ejemplo, un poder de acceso del 70% significa que un cátodo es completamente revestido por sus lados no apantallados, que están enfrentados al ánodo,

324381

18



mientras que los lados opuestos o apantallados sólo son revestidos en el 70%, siendo sustancialmente metal desnudo el 30% restante del cátodo. El término "densidad de corriente" se define aquí como la corriente, en amperios/cm², necesaria para depositar la película sobre el cátodo; este número se determina dividiendo la corriente, en amperios, por el área de la superficie del cátodo, en cm²; el primer número de la columna de densidad de corriente, en los ejemplos, es la corriente (amperios por cm² de superficie catódica) que circula inicialmente, es decir, tan pronto como se aplica el potencial eléctrico a la dispersión (baño electroforético), y el segundo número es la corriente que circula después de 1 min.; cuando se mantiene constante la tensión aplicada, la corriente disminuye durante el procedimiento de electroforesis, debido a la formación del revestimiento aislante sobre el cátodo.

A continuación se ilustrará más la invención, por referencia a los siguientes ejemplos, en los que las proporciones se indican en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se prepara una pasta molida (es decir, una pasta producida en molino), mezclando los siguientes productos en un molino de 5 rodillos:

2,9% de negro de humo

18,7% de arcilla

69,0% de éster de resina epoxi

9,4% de xileno

100,0%



5 El éster de resina epoxi es el pro-
ducto de esterificación de 51,8% en peso de "Re-
sina epoxi X" con 41,2% en peso de ácidos grasos
de soja y 7,0% en peso de ácidos grasos dímeros
10 (tal como el ácido dímero descrito en las pags.
276 y 277 del Vol. 1 de "Organic Coating Techno-
logy", por Payne, publicado por John Wiley &
Sons, 1954); la "resina epoxi X" es una resina
de epóxido que es el producto de reacción de 1,22
moles de epíclorhidrina por mol de bisfenol A,
en presencia de un cáustico, y tiene un punto
de fusión de 95 a 105°C., un peso equivalente
de epóxido de 870 a 1025, un peso equivalente
15 de hidroxilo de 175, y un peso molecular peso
medio igual a 1350.

Después se emulsifica esta pas-
ta molida con agua, y con dimetil-soja-amina y
20 ácido fórmico como agente emulsificante, en un
recipiente provisto de un agitador de gran veloci-
dad y gran relación de cizallamiento, Las
proporciones usadas fueron las siguientes:

25 61,0% de pasta molida
3,6% de dimetil-soja-amina (DMS)
0,8% de ácido fórmico (88% en peso
de ácido y 12% de agua)
34,6% de agua destilada
30 100,0%

18 MAR 1958

324381

Para efectuar esta emulsificación, la DMS y pasta molida se mezclan entre sí, primero, durante 5 min., y luego se añade el ácido fórmico y se mezcla durante aproximadamente 3 min., Finalmente se añade lentamente el agua destilada, hasta que se efectúa la emulsificación. El pH de la emulsión es de 4,0. Cuando la emulsión se reduce a 10% de sólido no volátiles, para electrodeposición, el pH se eleva a 4,2. Esta emulsión al 10% de sólidos no volátiles se sitúa en una celda electrolítica, y se usa como baño de revestimiento. Como cátodo de la celda se usa una placa de acero (10,2 x 12,8 cm.) laminada en frío, revestida con fosfato de cinc, y se aplica una carga positiva a otro electrodo, también sumergido en el baño. Se mantiene durante 1 min. entre el otro electrodo y la placa de acero una diferencia de potencial de 250 voltios, y sobre la placa catódica de acero se deposita una película de éster de resina epoxi, de 0,025 a 0,028 mm. de espesor. La corriente, para 258 cm² de área del ánodo, es de 0,6 - 0,15 amperios, siendo el número mayor la corriente al principio de la operación, y siendo el número menor la corriente al final de la operación.

Ejemplo 2

Se hace una pasta molida, mezclando los siguientes productos en un molino Baker-Perkins:

30,6%	de litopón de cadmio
61,2%	de éster de resina epoxi (el mismo del Ejemplo 1)
8,2%	de xileno
100,0%	

18 MAR



324381

La pasta molida se emulsifica después con agua y con 1-hidroximetil-2-heptadecenilimidazolina (Amine 220) y ácido fórmico como agente emulsificante. Las proporciones usadas fueron las siguientes:

5	53,2% de pasta molida
	1,2% de 1-hidroxietil-2-heptadecenilimidazolina (amina 220)
	0,9% de ácido fórmico (88% en peso de ácido y 12% de agua)
10	<u>44,7%</u> de agua desionizada
	100,0%

Primero se mezclan durante aproximadamente 10 min. la Amina 220 y la pasta molida, y luego se añade el ácido fórmico y se mezcla durante aproximadamente 10 min. Finalmente se añade lentamente el agua desionizada, hasta que se efectúa la emulsificación. El pH de la emulsión es de 3,4. Cuando la emulsión se reduce al 10% de sólidos no volátiles, para la electrodeposición, el pH se eleva a 3,7. Esta emulsión reducida se ensaya en un revestidor de serpentín, que es un aparato en el que se simula el efecto del baño en un electrorrevestimiento continuo. Un ciclo con este aparato equivale a separar todos los sólidos del baño. Durante el revestimiento continuo, a medida que se separan los sólidos se añaden más sólidos; cuando se ha añadido una cantidad de sólidos igual a la que contenía originalmente el baño, ha tenido lugar un "ciclo". Usando el ensayo del revestidor de serpentín, se halla que la emulsión servirá como baño estable de electrorrevestimiento, de larga vida.

324381



Ejemplo 3

5 Se prepara una pasta molida, mezclando los siguiente productos en un molino de guijarros; la molien- da se hace durante 20 horas, seguida por escurrido.

6,0% de negro de humo

0,7% de dimetilamina de sebo, hidrogenada (Armeen DMHTD)

93,3% de agua destilada

10

100,0%

15 Después se mezcla la pasta molida con éster de resina epoxi, y esta mezcla se emulsifica con agua con DMHTD y ácido fórmico como agente emulsificante, en un recipiente provisto de un agitador de gran velocidad y gran relación de cizallamiento. Las proporciones usadas son las siguientes:

58,9% de éster de resina epoxi (el mismo del Ejemplo 1)

30,9% de pasta de molienda con guijarros

5,6% de dimetilamina de sebo, hidrogenada

20

0,6% de ácido fórmico (88% en peso de ácido y 12% de agua)

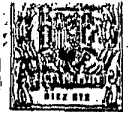
4,0% de agua destilada

100,0%

25 El éster de resina epoxi y la pasta de molienda con guijarros se mezcla entre sí durante 20 min. Después se mezcla la dimetilamina hidrogenada de sebo, durante otros 20 min. Luego se mezcla el ácido fórmico, durante otros 10 min., y finalmente se mezcla el agua destilada, durante 15 min., para efectuar la emulsificación. El pH
30 de la emulsión es de 3,8. Después se reduce la emulsión

324381

13 MAR



5 al 10% de sólidos no volátiles, para la electrodeposición; el pH se eleva a 4,1. La emulsión se ensaya en el revestidor de serpentín. Se halla que, a 29°C., usando un potencial de 200 voltios, la corriente es inicialmente de 2,0 amperios, y después de 15 ciclos la corriente es de 2,7 amperios. Por tanto, se vé que la emulsión servirá como baño estable de electrorrevestimiento, de larga vida.

10 Aunque la invención se ha descrito particularmente, respecto a ésteres de resina epoxi como ésteres de resina formadores de revestimientos, se pueden usar otros ésteres de resina. Así, por ejemplo, la invención ha resultado ser útil con copolímeros esterificados de estireno/alcohol alílico, maleizados con anhídrido maleico.

15 La invención no se limita a las realizaciones específicas aquí descritas, sino que se pretende que las desviaciones de las mismas, que caigan dentro del espíritu de la invención, estén dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 19 de marzo de 1.965, bajo el nº 441.365, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de

324381

18 M



Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Mejoras introducidas en la preparación de dispersiones acuosas de un éster de resina formador de revestimientos, particularmente adecuado para revestir una superficie metálica conductora eléctrica, comprendiendo la dispersión el éster de resina formador de revestimientos, agua, y una sal de amina terciaria con un ácido carboxílico.
- 10 2.- Mejoras según el punto 1, en las que el éster de resina es un éster de resina epoxi.
- 15 3.- Mejoras según los puntos 1 ó 2, en las que al menos parte de los sustituyentes de la amina es un grupo alcohilo que contiene de 12 a 24 átomos de carbono.
- 20 4.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 3, en las que el ácido contiene de 1 a 8 átomos de carbono.
- 25 5.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 4, en las que la cantidad de amina es de 5 a 15%, sobre el peso del éster de resina.
- 6.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 5, en las que la cantidad de ácido es de 0,5 a 1,5 equivalentes por equivalente de amina.
- 7.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 6, en las que el peso de sólidos no voláti-

324381

184



les es de 3 a 25% del total.

8.- Mejoras introducidas en la preparación de dispersiones acuosas de un éster de resina formador de revestimientos.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 13 MAR 1966

P.A.

Alberto de Izaburu
Por Poder

fb.