

P-32.833

Spain patent of importation
serial N° U.S.S.N.377.039
and 461.159; file N° 25.007



33 0341

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 18 de agosto de 1966, con el núm. 330.341

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
entidad norteamericana establecida en 2501, Hudson Road,
Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA HACER UNA COMPOSICION DE PINTURA".

5 El presente invento concierne a nuevas
composiciones de pintura, a procedimientos de aplicación
de películas de tales pinturas, así como a las nuevas pe-
lículas acabadas no pegajosas de tales pinturas y a las
estructuras recubiertas por dichas películas. El invento
se refiere más particularmente a las nuevas composiciones
fluídas o móviles que es posible aplicar en forma de pe-
lícula sobre un soporte y que, en el estado acabado, se



presentan bajo forma de una película que tiene una superficie unida no brillante, resistentes al choque y a la abrasión.

5 Por "unida" , hay que entender aquí de un aspecto unido.

Estas composiciones sirven para formar películas sobre los muros, los techos, los cuadros de mando de los vehículos, los equipos de oficina, los artículos de caucho y de material plástico (alveolares o no), los materiales en forma de hojas o las películas (películas que contienen resinas de tipo vinílico, tejidos, papeles), las hojas o los artículos microporosos (a la vez naturales y sintéticos) así como sobre una cantidad de otros soportes o substratos para los cuales se desea un revestimiento a la vez unido y resistente al choque. Un material en hojas recubierto con dicha composición puede servir como revestimiento mural, para tapicería, etc. Las chapas metálicas recubiertas con esta pintura y susceptibles de ser perfiladas o embutidas (generalmente vendidas a los configuradores o perfiladores bajo forma de rollos) sirven en las operaciones de embutición o de configuración.

10

15

20

Se obtienen estas características de resistencia al choque, de aspecto unido y mate así como de resistencia a la abrasión en las películas según el invento utilizando composiciones que tienen dos fases principales: una fase de partículas elastomeras dispersadas y una fase fluída o móvil que contiene una cantidad equilibrada de ingredientes no volátiles que

25

30



constituyen una matriz elástomerica para las partículas elásticas en la película de pintura en su estado final. Las partículas elásticas no son susceptibles de coalescer o de unirse. Su tamaño es del orden de 3 a 150 micras. Están dispersadas en la fase móvil de la composición en una concentración volumétrica de las partículas (definida más adelante) del orden de 20 a 75%. Al menos el 5% del peso de la fase móvil está constituido por un material orgánico no volátil susceptible de formar una película elástica. Además, del 60% al 100% en peso del material total no volátil de la fase móvil está constituido por un material orgánico susceptible de formar una película elástica; y del 0 al 40% del material no volátil de la fase móvil puede estar constituido por un pigmento. Las partículas elásticas son insolubles en la fase móvil. Pueden contener también de 0 a 40% en peso de pigmento. El volumen total de todo el pigmento dispersado en la fase móvil, sumado al volumen total de todas las partículas de tamaño superior a 3 micras de la composición, no constituyen más del 85% del volumen total del material no volátil que contiene la composición. Las partículas elásticas y los ingredientes no volátiles de la fase móvil muestran propiedades elásticas en la película terminada, tal como se verá más adelante. Las composiciones más ventajosas son las que constituyen películas en las que las características elásticas de las partículas y las de los ingredientes no volátiles son más parecidas. En la práctica, las composiciones susceptibles de formar las películas más resistentes al choque son aquellas cuyas partículas elásticas y cuyos cuerpos sólidos no vo-

298



latiles de la fase móvil tienen componentes de base escogidos dentro de la misma clase química o en clases relacionadas.

5 La expresión "fase móvil" aquí utilizada
debe ser tomada en un sentido más general que el atribuido habitualmente a las pinturas. Comprende todos los ingredientes de la composición con excepción de los que forman parte de partículas con un tamaño de 3 micras o
10 más. La fase móvil comprende todas las partículas suspendidas inferiores a 3 micras (comprendido el pigmento de tamaño clásico) contenidas en la fase líquida de la composición. (Comprende el líquido volátil que puede estar presente en la composición (con excepción del líquido volátil que se puede encontrar en el interior de
15 los microporos de las partículas elastómeras de 3 micras o más de la composición). Comprende todos los aglutinantes orgánicos susceptibles de formar una película, disueltos o dispersados (bajo forma de gotitas susceptibles de coalescer de tamaño bastante inferior a 3 micras)
20 en el líquido volátil de la composición. Comprende finalmente todos los espesadores u otros ingredientes que se evaporan desde una película una vez aplicada ésta, o permanecen como parte de la matriz continua de una película aplicada (en la cual se incorporan las partículas de 3
25 micras o más).

 Como "susceptible de formar una película" y
"susceptible de formar una película elastómera", cuando se trata del material orgánico de la fase móvil, hay
30 que entender aquí el material orgánico que constituye

29 SEP. 1944



la matriz pelicular orgánica continúa y elástica que
mantiene a las partículas elastómeras en la película de
pintura aplicada. El material orgánico de la fase móvil
que cumple esta función puede consistir esencialmente
5 en una mezcla de ingredientes precursores (solubles o
dispersables en el líquido volátil de la fase móvil) que
entran en reacción para formar una matriz pelicular. Este
material puede presentarse bajo forma de partículas
dispersadas (de un tamaño bastante inferior a 3 micras)
10 coalescibles por evaporación o después de la evaporación
de los elementos volátiles para formar la película. Puede
presentarse igualmente bajo forma de sólidos disueltos
que constituyen una película después de la evaporación
de los elementos volátiles. Puede ser tal que la forma-
15 ción de la película se produzca en las condiciones nor-
males de temperatura ambiente, o bien se logre por fu-
sión o espesamiento homogéneo (sin hacer desaparecer
necesariamente todos los microporos) de una mezcla, a
temperatura elevada pero insuficiente para destruir las
20 partículas elastómeras dispersadas.

Con los pigmentos o los otros ingredientes
no volátiles de la fase móvil, el material orgánico sus-
ceptible de formar una película constituye la fase aglu-
tinante compuesta de una película de pintura aplicada
25 según el invento. En esta matriz aglutinante (que opcio-
nalmente puede ser microporosa) es donde están fijadas
las partículas elastómeras en la película de pintura
aplicada.

Las partículas elastómeras no coalescibles
30 (sean sólidas, huecas o porosas) pueden variar de 3 a



150 micras aproximadamente. Se utilizan generalmente partículas de tamaños diversos. En la mayor parte de los casos, las partículas contienen al menos 20 ó 30% en peso de partículas inferiores a 90 micras aproximadamente. Las partículas superiores a 150 micras aproximadamente no pueden ser utilizadas en las composiciones de pintura, pero una cantidad despreciable de tales partículas (a saber de 5% en peso) se puede presentar en determinadas composiciones de éstas, sin que resulte un efecto desagradable. En general, se evita utilizar partículas superiores a 150 micras ya que hacen a la pintura difícil de aplicar y plantean un problema de recubrimiento de las superficies subyacentes. Salvo en el caso en que se piense aplicar la pintura por pulverización, es más ventajoso, desde el punto de vista de la facilidad de aplicación (con brocha o con rodillo), utilizar una masa de partículas que no pasen de 90 micras aproximadamente. En general, estas no deben de exceder de 75 micras aproximadamente, y la mayor parte de ellas no debe pasar de 40 micras.

Las partículas inferiores a 3 micras aproximadamente son de un tamaño demasiado próximo al de los pigmentos clásicos. Cuando tales partículas están presentes en una composición, se las considera como parte de la fase móvil de dicha composición. No contribuyen al efecto de superficie unida y aterciopelada de estas películas de pintura (efecto unido diferente de la opacidad obtenida por saturación con un pigmento clásico finamente dividido).

En lo que concierne al efecto de superficie



5 unida, aterciopelada, mate y practicamente sin granos de
tales pinturas, su tenacidad y resistencia al choque
así como su facilidad de aplicación con brocha o con
rodillo, los mejores resultados se obtienen cuando se
utilizan partículas elastómeras (y en particular par-
tículas elastómeras esféricas) de un tamaño que vá de
3 (ó 5) a 40 (ó 50) micras aproximadamente. Se obtienen
igualmente buenos resultados con partículas del orden
de 3 a 90 micras aproximadamente, cuando al menos aproxi-
madamente el 85% del peso total de las partículas es
inferior a 75 micras aproximadamente y al menos aproxi-
madamente el 50% del peso total de estas partículas es
inferior a 40 micras aproximadamente. Las partículas es-
féricas, en particular las que son inferiores a 90 mi-
15 cras o incluso a 75 ó a 40 micras son más convenien-
tes que las partículas irregularmente molidas, ya que
forman películas impermeables a las manchas con super-
ficie unida, sin granos y aterciopelada.

20 Como regla general, las partículas infe-
riores a 90 micras aproximadamente permiten fabricar
películas que presentan a simple vista un aspecto unido,
aterciopelado y sin granos. Si la composición contiene
varias partículas con un tamaño próximo a 90 micras,
la película de pintura presenta al microscopio un as-
pecto granulado, pero este grano no es visible a simple
25 vista. Para obtener una pintura que presente un aspecto
granulado a simple vista, se utilizan partículas elas-
tómeras de un tamaño comprendido entre 90 y 150 micras
aproximadamente, y se las escoge irregulares en lugar de
30 esféricas. Para que la película de pintura sea muy cu-



briente, al menos el 20% en peso de las partículas debe ser inferior a 90 micras (e incluso inferior a 75 ó 40 micras). Las partículas molidas irregularmente tienen menos tendencia a rodar unas sobre otras que las partículas esféricas; resulta de ello que las partículas irregulares dan a veces un grano particular debido a la formación de aglomerados aislados de partículas (presentes en la película de pintura aplicada), formando el aglutinante elastómero una matriz entre las partículas de cada aglomerado.

Quando se deben mezclar partículas elastómeras de diferentes colores para obtener un tinte que deba parecer uniforme a simple vista, su tamaño no debe sobrepasar de 50 micras o como mucho de 60 micras aproximadamente. Los mejores resultados se obtienen con mezclas de partículas de diferentes colores, inferiores a 25 micras. Una mezcla de partículas elastómeras de diferentes colores, que comprende al menos 0,1% en peso aproximadamente de partículas de uno de los colores (presente en cantidad menor que los otros colores) y con un tamaño superior a 70-80 micras aproximadamente, dá un aspecto jaspeado agradable a la vista y utilizable en determinadas aplicaciones decorativas.

Existe una relación crítica entre el volumen total ocupado por las partículas elastómeras no coalescibles dispersadas y el volumen total de los materiales sólidos o no volátiles (que comprenden a la vez las partículas elastómeras dispersadas y todo el material no volátil de la fase móvil) de estas composiciones. La "concentración volumétrica de las partículas"



(CVP) es una expresión cómoda para expresar esta relación. Se trata a lo que parece de un desplazamiento de líquido. Una concentración volúmetrica de partículas de al menos 20% (es decir que las partículas elastómeras representen al menos 20% en peso de la totalidad del material no volátil), es necesaria para que estas partículas elastómeras constituyan una multitud de pequeños "resaltos" minúsculos sobre la superficie visible de la película extendida, lo que da a dicha película, una vez seca, su aspecto unido característico. Una concentración volúmetrica de partículas superior a 75% aproximadamente, hace a la composición excesivamente difícil de manipular para obtener películas cuyas partículas elastómeras estén solidamente unidas. En general, cuando la CVP debe ser mantenida inferior a 40%, es ventajoso utilizar partículas elastómeras tan grandes como esté permitido, es decir, que al menos el 40% o incluso el 75% en peso puede ser superior a 90 micras. La utilización de partículas mayores con pequeñas concentraciones provoca hasta un determinado punto la formación de resaltos de pequeña superficie que dan a la película extendida un aspecto unido bajo una luz difusa. En el caso de partículas más pequeñas (es decir, de 90 micras o menos) es ventajoso mantener la CVP en 40% ó 50%, o más para obtener el efecto unido buscado. Para las concentraciones más elevadas, las partículas tienden en la película extendida a amontonarse unas sobre otras hasta un determinado punto, en el aglutinante de películas incluso muy delgadas, lo que provoca ligeros resaltos en la superficie de la película a aplicar.



Se admite que la viscosidad de las composiciones fluidas o móviles de pintura no debe pasar de 80.000 ó 85.000 centipoises. Sin embargo, se pueden emplear viscosidades superiores bajo determinadas condiciones industriales. Se mide la viscosidad después de un mezclado vigoroso a fin de reducir los factores de interacción de los componentes y de tixotropía). Viscosidades muy bajas, del orden de 5 ó 10 centipoises dan igualmente resultados bastante satisfactorios en las operaciones de pintura. La fase móvil de la composición debe contener al menos 5% de su peso total de material no volátil. Además, contenga o no contenga pigmentos y otros ingredientes no susceptibles de formar una película, esta fase móvil debe contener al menos 5% en peso de material orgánico no volátil susceptible de formar una película elastómera. Si se desea, la fase móvil puede estar constituida enteramente por ingredientes no volátiles monómeros o del mismo grupo que pueden reaccionar entre sí a fin de formar la película elastómera de la matriz aglutinante. No obstante, en determinados casos si la fase móvil contiene más de 80 ó 90% en peso de ingredientes no volátiles, se obtienen viscosidades elevadas (por ejemplo superiores a 80.000-85.000 centipoises) que no convienen demasiado para las operaciones de pintura. Cuando tales composiciones con viscosidad elevada son vendidas en el comercio, se puede disminuir su viscosidad en el momento de su utilización por adición de un diluyente volátil. Las composiciones de pintura que permiten obtener los mejores resultados antedichos contienen generalmente al menos de 20 a 30% en peso aproximadamente de diluyentes voláti-



les en su fase líquida, aunque no se trate de una característica esencial del invento.

5 La composición puede no contener productos colorantes (negros, grises, blancos, cromáticos o acromáticos, así como colores cromáticos), pero es conveniente que los contenga, ya sea en las partículas elastómeras, ya sea en la fase móvil, o en ambos sitios. Sin pigmento colorante, la composición es transparente o translúcida, algunas veces con un aspecto escarchado, en particular cuando se la observa bajo ángulos de incidencia elevados. Cuando el pigmento está contenido en las partículas elastómeras, contribuye a reforzar el poder cubriente de la composición y da un mejor aspecto coloreado a la película aplicada, observado bajo una gran variedad de ángulos de incidencia. Es por lo tanto ventajoso disponer el pigmento en las partículas ya que en dicha película aplicada, la luz reflejada por las partículas salientes es de intensidad uniforme bajo un número de ángulos de incidencia mucho mayor que lo que es posible con las películas pigmentadas unidas de tipo clásico.

15 Se puede utilizar cualquiera entre un gran número de pigmentos de tipo corriente. La cantidad de pigmentos contenidos en las películas elastómeras o en la fase móvil de la composición no debe estar en contraposición con los parámetros requeridos para estos constituyentes. Además, la cantidad de pigmento puede variar según el fin buscado. La cantidad del pigmento utilizado en las partículas elastómeras, ya sea orgánico o mineral, puede variar de 0,1 a 40% en peso de dichas partículas. Este pigmento es generalmente de tamaño bas-



tante inferior a 2 micras. El pigmento puede estar o no estar presente en el material no volátil de la fase móvil de la composición en la proporción de 0,1 a 40%, aproximadamente, del peso de dicho material no volátil.

5 Otros ingredientes, tales como espesadores o plastificantes pueden ser incorporados en la parte sólida de la fase móvil, o incluso en las partículas elastómeras, a condición de que las propiedades elastómeras de la composición no sean modificadas por ellos. Si se
10 desea, se pueden incorporar en la composición pequeñas cantidades de partículas de naturaleza rígida de tamaño superior a 3 micras aproximadamente, aunque esto no sea particularmente deseable. Toda adición, cualquiera que sea, no debe estar en contradicción con los resultados esperados de la composición. Las perlas o gránulos de vidrio o de metal superiores a 3 micras son
15 ejemplos de partículas rígidas. Son incorporados generalmente bajo forma de gránulos o perlas de 15 a 100 micras o incluso de 150 micras de diámetro. Es ventajoso que al menos el 50% aproximadamente en peso de las partículas rígidas incorporadas sea al menos tan grande o mayor que el 80 ó 90% en peso de las partículas elastómeras de la composición. En este caso, las perlas o gránulos incorporados forman islotes
20 repartidos irregularmente en la película de pintura aplicada para soportar el choque de las presiones ejercidas sobre la película, lo cual es particularmente ventajoso cuando se quiere estampar en relieve o curvar un artículo en forma de hoja, compuesto de un
25 soporte recubierto por una película de pintura. Sin em-
30



bargo, el volúmen de las perlas o gránulos incorporados no debe pasar ventajosamente de aproximadamente el 25% del volúmen de las partículas elastómeras de la composición. Además, el volúmen total de todas las partículas superiores a 3 micras, comprendido el pigmento dispersado en la fase móvil de la composición, no debe pasar de aproximadamente el 85% del volúmen total del material no volátil de la composición (es decir que el aglutinante orgánico susceptible de formar una película represente al menos el 15% del volúmen total de los ingredientes no volátiles de la composición)

Las partículas elastómeras tienden a permanecer suspendidas en las composiciones durante períodos más largos que las partículas de pigmentos ordinarios. La densidad (o el peso específico) de las partículas elastómeras es más bien inferior al de un pigmento mineral normal. Por lo tanto, está relativamente más próxima a la de la fase móvil. La densidad de las partículas elastómeras (incluso de las que contienen pigmento) es en general de 1,2 a 1,4 ó 1,7 aproximadamente. Es inferior a la densidad de la mayor parte de los pigmentos minerales. Además, la densidad de la fase móvil es generalmente del orden de 1,0 a 1,2 ó incluso de 1,4 a 1,7. Se eleva cuando no hay líquido volátil, o poco del mismo, en la composición y cuando se utiliza una carga relativamente elevada de pigmento.

El invento será comprendido mejor con la lectura de la descripción detallada que sigue y con el estudio de varios ejemplos de realización del invento.



Ejemplo 1

5 Esta composición de pintura conviene a las aplicaciones (con brocha, con rodillo o con pistola) sobre un soporte, después de la mezcla de las partes A y B que la constituyen.

10	Ingredientes	Partes en peso kg.	Volúmen total de los sólidos. l./kg.	Número de litros de sólidos correspondiente al peso de los sólidos
	<u>Parte A</u>			
	Partículas			
	elastomeras	39,8	0,159	6,34
15	Xileno (líquido volátil)	18,1		
	Acetato de éter etil glicólico	40,8		
20	Aglutinante elastómero precursor A (reactivo no volátil)	45,3	0,171	7,77
	<u>Parte B</u>			
25	Aglutinante elastómero precursor B (reactivo no volátil)	3,03	0,201	0,61

30 El peso en kg. de los sólidos, multiplicado por su volúmen (l./kg.) dá el número de litros de sólidos correspondiente al peso de los ingredientes no vo-



láteriles. El número total de litros de sólidos dividido por el número de litros de partículas elastómeras sólidas, multiplicado por 100, dá el porcentaje de concentración volumétrica de partículas para la composición.

5 La CVP de esta composición es de 43,2%. Los ingredientes aglutinantes no volátiles precursores susceptibles de formar una película constituyen aproximadamente el 45,2% en peso de la fase móvil de la composición.

10 Las partículas elastómeras de la composición pueden ser esféricas o irregulares (o poliédricas), según la molienda. La preparación propiamente dicha no constituye parte del presente invento. Se pueden obtener partículas molidas de la manera deseada por cualquier técnica apropiada, por ejemplo por molienda de masas elastómeras solidificadas. Se pueden utilizar las técnicas de poli-
15 merización para la obtención de partículas elastómeras bajo forma de perlas o gránulos o de dispersión, más ventajosas para la aplicación de la pintura con brocha o con rodillo.

20 Se pueden utilizar por ejemplo partículas elastómeras esféricas de poliuretano que son gotitas dispersadas polimerizadas en agua de una mezcla íntimamente molida y fundida (a 71°C.) de 766,6 partes en peso de un prepolímero de poliéster terminado en isocianato bajo
25 forma de sólido cereo (vendido bajo la denominación de "Multrathane F 66"), de 24,8 partes en peso de pigmento de óxido de cromo y de 33 partes en peso de pigmento verde de ftalocianina. Las partículas esféricas obtenidas son densas y están exentas de poros. La mayor parte
30 de ellas tiene de 5 a 75 micras, y al menos el 50% en



peso de estas partículas es inferior a 40 micras.

Como líquidos volátiles se utilizan disolventes de los materiales precursores aglutinantes elastómeros empleados. Las partículas elastómeras son insolubles en estos líquidos pero puede ocurrir que se hinchen por absorción de una determinada cantidad de líquido.

5
10
15
El precursor aglutinante elastómero A (Multrathane F 66) es un prepolímero de poliéster terminado con isocianato bajo forma de sólido cereo, que se obtiene haciendo reaccionar diisocianato de 4-4'-difenilmetano con un poliéster (reacción de esterificación entre un glicol y un ácido dicarboxílico). Tiene un peso equivalente de 627-667, es decir que su peso molecular en gramos por grupo isocianato es de 627-667. Estos grupos isocianato (NCO) constituyen aproximadamente del 6,3 al 6,7% de su peso.

20
El precursor B aglutinante elastómero es 1-4-butanodiol. Cuando se mezcla este ingrediente con el precursor A, se produce una polimerización lenta que prosigue durante aproximadamente 48 horas a la temperatura ambiente para dar un elastómero de poliuretano.

25
30
Una vez mezclados los ingredientes de la fase móvil de la composición, se mide rápidamente su viscosidad que es aproximadamente 60 centipoises. La medición se efectúa con ayuda de un viscosímetro de Brookfield a 24°C., 60 vueltas/min., husillo nº 1. Esta viscosidad aumenta gradualmente a causa de la posibilidad de reacción entre los ingredientes A y B. Esta composición muestra que la fase móvil puede tener una viscosidad variable. Prueba igualmente que se pueden utilizar en la fase



La composición se polimeriza por reacción entre los
precursores para dar una película protectora tenaz
con un verde vegetal agradable a la vista. La peli-
cula aplicada es resistente al choque. Aparece unida y
5 aterciopelada a simple vista. Es elasticamente deforma-
ble, pero por el hecho de que se trata de una película
de pintura, esta deformabilidad no aparece inmediata-
mente. Sin embargo, si se frota la película con la uña
o con una punta de acero, no queda ninguna marca. Des-
10 pués de varios ensayos, aparece que la deformabilidad y
la elasticidad de la película explican en gran parte su
resistencia al choque y a la abrasión.

Ejemplo II

15 Esta composición es la misma que la del
Ejemplo I, excepto que las partículas elastómeras esfé-
ricas están reemplazadas por partículas elastómeras
molidas a partir de una masa elastómera de poliureta-
no. La masa elastómera de poliuretano es el producto de
20 reacción de la mezcla que compone las partículas del
ejemplo I a la que se añaden aproximadamente 51 gramos
de 1-4-butanodiol (reactivo de polimerización del pre-
polímero de la mezcla); el producto de reacción expe-
rimenta una polimerización casi total. Se solidifica
25 seguidamente con la ayuda de anhídrido carbónico sóli-
do y se frota o lija con una banda lijadora con granos
de 80. Por este procedimiento, se pueden obtener al-
gunas partículas inferiores a 3 micras. Algunas de
estas partículas pueden estar unidas con otras. Se ca-
30 libran las partículas lijadas y las que pasan a tra-



29 SEP

5 vés de un tamiz con mallas de 150 micras pueden servir en la composición aunque sea más ventajoso utilizar partículas que atraviesen un tamiz con malla de 75 micras. Al menos el 80% en peso de la masa de partículas que pasan a través de un tamiz con mallas de 150 micras es inferior a 125 micras. Aproximadamente el 15 ó 20% en peso de las partículas de la masa es inferior a 90 micras.

10 La composición de este ejemplo, que es aplicada preferentemente por pulverización dá una película de pintura unida y resistente al choque, que aparece agradablemente granulada a simple vista.

15 La viscosidad de la composición de este ejemplo (comprendidas las partículas elásticas), medida inmediatamente después de la mezcla de los ingredientes de las partes A y B, es inferior a la del Ejemplo I, determinada en las mismas condiciones. Dicho de manera más precisa, la viscosidad de esta composición es de 430 centipoises y la del ejemplo I es de 475 centipoises.

Ejemplo III

25 La composición de este ejemplo dá una pintura negra que puede ser vendida en un sólo recipiente. El usuario puede utilizar la composición directamente en el recipiente sin que sea necesario proceder a un mezclado previo de partes separadas.



	Ingredientes	Partes en peso kg.	Volúmen total de sólidos. l./kg.	Nº de litros de sólidos correspondientes al peso de sólidos
5	Partículas elastómeras (de 5 a 90 micras)	43,0	0,164	7,05
10	Agente humectante (lauril sulfato de sodio)	0,0045		
	Agua	23,1		
15	Dispersión en agua del aglutinante elastómero (4,6% de sólidos en peso)	39,6	0,1785	3,26
20	Solución en agua del espesador (5% en peso de hidroxipropil metil celulosa)	3,98	0,205	0,04
25	Dispersión de pigmento en agua, (25% en peso de negro de humo pigmento menor de una micra)	1,58	0,114	0,045



La CVP es de 67,8%. Las partículas elásticas más el pigmento de la fase móvil de la composición representan aproximadamente 68,2% del volumen total de los ingredientes no volátiles. El material orgánico aglutinante susceptible de formar una película representa el 26,7% en peso de la fase móvil. Los ingredientes no volátiles representan en total el 27,6% de esta fase.

Las partículas elásticas de estas composiciones pueden ser fabricadas como en el ejemplo II. Estas partículas pueden contener por ejemplo aproximadamente 50 partes en peso de negro de humo en lugar de la pigmentación de óxido de cromo y de verde de ftalo-cianina utilizada en las partículas del ejemplo II

Como dispersión de aglutinante en agua se puede utilizar una dispersión acuosa de un copolímero acrílico de metacrilato de metilo y de acrilato de etilo. El copolímero contiene aproximadamente 60% en peso de metacrilato de metilo y 40% de acrilato de etilo. Una dispersión de copolímero apropiada, tal como la vendida bajo la denominación "Rhoplex AC-33" contiene aproximadamente 46% en peso de sólidos orgánicos termoplásticos dispersados de manera estable bajo forma de minúsculas gotitas inferiores a 0,2 micras. Este material responde a las características de los aglutinantes elásticos.

Para preparar la composición, se humedecen primeramente las partículas elásticas con 51 partes de agua y el agente humectante. Se mezcla la



5 suspensión así obtenida con una mezcla previamente preparada de los otros ingredientes de la composición en un molino por cizallamiento a gran velocidad. La mezcla que resulta de esto tiene una viscosidad de aproximadamente 1.600 centipoises (viscosímetro de Brookfield, a 24°C., 60 vueltas/min., husillo nº 4). La fase móvil de esta composición tiene una viscosidad de aproximadamente 350 centipoises (viscosímetro de Brookfield a 24°C., 60 vueltas/min., husillo nº 2).

10 Después de la aplicación (preferentemente por pulverización) y secado, esta composición dá una película negra, tenáz, elastómera, resistente al choque, de un aspecto unido, pero granulada. El secado se produce por evaporación del agua. Está seguido por una coalescencia gradual de las gotitas dispersadas de los sólidos de copolímero acrílico a la temperatura ambiente para dar una película terminada con matriz elastómera continua y unificada.

20 Ejemplo IV

El policloruro de vinilo modificado por un plastificante constituye una variante interesante de material y posee las cualidades requeridas para los aglutinantes elastómeros de las composiciones según el invento. Una composición de este tipo es; por ejemplo:

29 SEP.



	Partes en peso kg.	Volúmen de só- lidos l./kg.	Litros de sólidos correspondientes al peso	
5	Partículas esfe- roidales elas- tómeras del ejem- plo I	68	0,159	10,81
10	Nafta (VM y P) lí- quida volátil	8,6		
15	Plastificante de Ftalato de Dioc- tilo	18,5	0,208	3,86
	Policloruro de vinilo (Geón 121")	29,9	0,147	4,39

20

La CVP de esta composición es de 56,9%.

Esta contiene un total de 93,1% de sólidos y su fase mó-
vil contiene 85% de sólidos no volátiles.

25

Para formar esta composición, se dispersa
el policloruro de vinilo bajo forma de partículas finas
inferiores a 2 micras en el plastificante de ftalato de dioc-
tilo y se agita. Se obtiene un plastisol. Después se aña-
de la nafta con fines de dilución. Finalmente, se introdu-
cen bajo agitación las partículas esféricas elastómeras,
por ejemplo en un mezclador de Waring.

30

La viscosidad de esta composición inmediata-

295



mente después de la preparación es de aproximadamente 60.000 centipoises (viscosímetro de Brookfield a 24°C., 6 vueltas/min., husillo nº 4). La fase móvil sola presenta una viscosidad de aproximadamente 85 centipoises (viscosímetro de Brookfield, 24°C., 60 vueltas/min., husillo nº 2).

Cuando es aplicada en forma de película, esta composición puede no aparecer como una película terminada elastomera, incluso después de un período prolongado, a la temperatura ambiente. No obstante, el material aglutinante de los sólidos de la fase móvil posee las propiedades elastómeras deseadas después que se ha sometido a la película aplicada a una temperatura de aproximadamente 188°C. durante 15 min. para provocar su espesamiento o su fusión homogénea. El calor tiene como efecto transformar la mezcla de la fase móvil de los ingredientes orgánicos susceptibles de formar una película a un estado pelicular definitivo, que posee características elastómeras. Para las composiciones que necesitan la utilización de calor para obtener una película definitiva, es práctico utilizar partículas elastómeras totalmente polimerizadas, o al menos partículas elastómeras que no se ablandan ni funden por tratamiento con calor.

Las películas de esta composición que presentan un aspecto muy unido y una gran resistencia al choque, pueden ser aplicadas sobre materiales en forma de hojas susceptibles de soportar las temperaturas necesarias para la fusión o el espesamiento de la película. Se aplica ventajosamente la película después

29 SEP.



de haber disminuido aún más su viscosidad por adición de un pequeño porcentaje en peso de ingredientes volátiles. Cuando se quiere recubrir una chapa de metal, es conveniente tratarla previamente o recubrir con una capa de imprimación, según los procedimientos clásicos. La operación controlada puede tener lugar en fábrica. Es incluso posible proceder a la aplicación con cuchilla aplicadora.

Ejemplo V.

La siguiente composición tiene una larga vida de conservación en el recipiente y no es sometida a tratamiento una vez aplicada. Contiene un aglutinante elastómero susceptible de formar película, disuelto en un líquido volátil. Este aglutinante está en "estado elastómero" incluso cuando es disuelto en el líquido volátil de la fase móvil de la composición.

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso kg.</u>	<u>Volúmen de sólidos l./kg.</u>	<u>Litros de sólidos correspondientes</u>
Partículas esféricas elastómeras del Ejemplo I	20,4	0,159	3,28
Ciclohexanona, líquido volátil	122,2		
Poliuretano elastómero	13,6	0,17	2,317

La CVP de esta composición es de 58,5% en peso,

293



su contenido total en sólidos es de 21,75% en peso.
El poliuretano elastómero representa aproximadamente 10%
en peso de la fase móvil.

Los poliuretanos elastómeros (tales como
5 el vendido bajo la denominación de "Estane 574OK1") uti-
lizables en este ejemplo están prácticamente exentos de
reticulación y son esencialmente de carácter lineal.
Además de sus otras propiedades, poseen cualidades ter-
moplásticas. Pueden ser obtenidos como productos de
10 reacción, calentando una mezcla (A) de un mol de un
poliester terminado en hidroxilo prácticamente lineal,
(1) de un glicol alifático saturado que contiene de 4 a
10 átomos de carbono y grupos hidroxilo en los átomos de
carbono terminales y (2) de un material elegido en el
15 grupo que consiste en un ácido dicarboxílico de fórmula
 HOOC-R-COOH , donde R es un radical alcohileno que con-
tiene de 2 a 8 átomos de carbono y anhídrido carbónico,
teniendo este poliester un peso molecular medio compren-
dido entre 600 y 1.200 y un índice de ácido inferior a
20 10, y (B) de 1,1 a 3,1 moles de un diisocianato de di-
fenilo que tiene un grupo isocianato por cada núcleo fe-
nilo en presencia (C) de 0,1 a 2,1 moles de un glicol
libre alifático saturado que contiene de 4 a 10 átomos
25 de carbono y tiene grupos hidróxilo en sus átomos de
carbono terminales, siendo la cantidad molar de dicho
poliester y de dicho glicol libre combinados sensible-
mente igual a la cantidad molar de dicho diisocianato
de difenilo, lo que hace que en el producto de reacción
no existan prácticamente grupos de la clase del isocia-
30 nato ni grupos hidróxilo que no hayan entrado en reacción.



La composición de este ejemplo puede ser aplicada con brocha, con rodillo o por pulverización, y dá una película de pintura de color verde vegetal, resistente al choque y de aspecto unido y aterciopelado. El secado, que produce una densificación homogénea de la película, se efectúa por evaporación de la ciclohexanona que generalmente se evapora de manera muy lenta desde una película de pintura. Dicha evaporación puede durar algunas horas o incluso 12 horas; en las aplicaciones industriales, se puede calentar la película para eliminar de ella el disolvente de manera más rápida.

La composición completa de este ejemplo tiene una viscosidad de aproximadamente 900 centipoises (viscosímetro de Brookfield a 24°C., 30 vueltas/min., husillo nº 2), mientras que su fase móvil tiene una viscosidad de 205 centipoises (viscosímetro de Brookfield a 24°C., 60 vueltas/min., husillo nº 2).

La tabla I siguiente indica diferentes propiedades de las fases elastómeras de las películas de pintura correspondientes a las composiciones de los ejemplos antes citados.



TABLA I

Ejemplo	Resistencia a la abrasión (método de Taber)	Dureza (método Shore A-2)	Alargamiento en la rotura %	Deformación permanente después del alargamiento de 4,5%.	Coefficiente de elasticidad	
5	I P.E.	0,1	75	360	Inferior a 5%	25
	S.M.	0,1	80	500	Inferior a 5%	35
10	S.A.M.	0,1	80	500	Inferior a 5%	35
	II P.E.	0,1	80	500	Inferior a 5%	30
	S.M.	0,1	80	500	Inferior a 5%	35
	S.A.M.	0,1	80	500	Inferior a 5%	35
15	IIIP.E.	0,1	80	450	Inferior a 5%	25
	S.M.	0,6	90	500	Inferior a 5%	20
	S.A.M.	0,4	90	450	Inferior a 5%	15
20	IVP.E.	0,1	75	360	Inf. a 5%	25
	S.M.	0,4	80	280	Inf. a 5%	10
	S.A.M.	0,4	80	280	Inf. a 5%	10
	V P.E.	0,1	75	360	Inf. a 5%	25
25	S.M.	0,1	85	640	Inf. a 5%	25
	S.A.M.	0,1	85	640	Inf. a 5%	25

P.E. significa las partículas elastómeras (es decir su composición) tal como existen en una película de pintura en estado acabado.

30 S.M. significa la composición de los sólidos



de la fase móvil, tal como existe esta composición en una película de pintura en estado acabado.

5 S.A.M. significa la composición formada por los sólidos aglutinantes de la fase móvil, es decir la composición del material orgánico susceptible de formar una película (con excepción del pigmento) de la fase móvil, tal como existe esta composición en una película de pintura en estado acabado.

10 Por la expresión "estado acabado", hay que entender aquí las películas prácticamente exentas de constituyentes líquidos volátiles y de burbujas o ampollas, y que han sido sometidas (1) a una polimerización del aglutinante orgánico pelicular en el caso de mezclas móviles que pueden entrar en reacción o (2) a una coalescencia de las
15 partículas coalescibles dispersadas del aglutinante pelicular en el caso de materiales dispersados susceptibles de formar una película o (3) una densificación homogénea de los aglutinantes sólidos peliculares dispersados o disueltos (en particular en el caso de constituyentes que
20 no pueden entrar en reacción) o (4) cualquiera combinación de las operaciones precedentes. Las películas en estado acabado denominadas "prácticamente exentas de burbujas o ampollas" pueden contener una pequeña cantidad de microporos, o espacios vacíos de dimensiones microscópicas.
25 Sin embargo, no contienen espacios vacíos mayores o de tipo macroscópico, es decir, visibles a simple vista cuando se observa la película en sección.

30 Los valores característicos de la tabla anterior se obtienen sobre muestras de la composición de las fases de las películas de pintura en estado acabado más

29 SEP.



gruesas que las películas de pintura habituales. Las muestras deben ser preparadas de manera que estén exentas de ampollas o burbujas, ya que la presencia de ampollas o burbujas macroscópicas altera la veracidad de los resultados de los ensayos. Para evitar que el disolvente de la composición forme ampollas o burbujas macroscópicas, un procedimiento cómodo consiste en dejar efectuarse la evaporación del disolvente de manera relativamente lenta, por ejemplo durante una semana en el caso de las secciones mas gruesas. En caso necesario se puede colocar la muestra en una cámara a presión reducida. La evaporación del disolvente se efectúa ventajosamente a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente superior, pudiéndose llegar hasta 55°C. aproximadamente. Además, cuando se preparan las muestras, es ventajoso utilizar la menor cantidad posible de disolvente o de material volátil a condición de conservar las características de manipulación de la composición y de facilidad de mezcla de sus constituyentes. En las películas de pintura en estado acabado, el aprisionamiento de burbujas o ampollas no es un problema importante por el hecho del pequeño espesor de la película que va desde algunas micras hasta 75, 100 ó 150 micras. En el caso en que las fases elastómeras contengan microporos, está indicado preparar para los ensayos muestras gruesas cuidando de que la evaporación sea muy lenta, incluso si la polimerización se efectúa antes de la evaporación del disolvente, con el fin de evitar la formación de burbujas o ampollas macroscópicas.

La relación entre las propiedades indicadas en



la tabla y las cualidades presentadas por las películas de pintura en el estado acabado es la siguiente: resistencia a la abrasión y el alargamiento en la rotura indican la tenacidad y la resistencia de la película a los desgarramientos y al arranque por frotamiento. La deformación remanente y el coeficiente de elasticidad indican una elasticidad y una recuperación después de la deformación suficientes para que no queden huellas sobre la película después de la deformación. La dureza indica la resistencia a la abrasión de las fases principales de la película.

Los valores de la resistencia a la abrasión son obtenidos con ayuda del aparato de plataforma giratoria y con doble cabeza así como del procedimiento que responde a las normas ASTM D 1.175. En el ejemplo, el aparato es un medidor de la abrasión de Taber, modelo 174, fabricado por la Sociedad denominada Taber Instrument Company, North Tonawanda, Nueva York, que tiene ruedas abrasivas H-18 y una carga de 1 kg. Los valores de abrasión indican, en g., la pérdida en peso experimentada por una muestra de 3,17 mm. de grueso y de 10,2 cm. de diámetro para 1.000 ciclos de rotación platenaria de la muestra (70 vueltas/min.) en el medidor de la abrasión de Taber. Las composiciones elastómeras del invento experimentan en este ensayo una pérdida de peso inferior a 4 g., e incluso frecuentemente inferior a 2 g.

Los valores de dureza, medidos en un aparato denominado Durómetro Shore tipo A-2, corresponden a las normas ASTM D 1.706-61. Se utiliza una punta del tipo A-2 Shore. Los valores son los valores máximos de un Durómetro. En general, los materiales elastómeros según el



invento no son más duros de un valor de 95 en un "Durómetro Shore". Tienen una dureza de al menos 20, ya que sinó serían demasiado blandos para resistir a las marcas de puntas y de manchas. Es ventajoso que los valores indicados por el Durómetro sean superiores a 45. En la

5 tabla, los valores están indicados en multiples de 5.

El alargamiento en la rotura corresponde a las normas ASTM D 412-61 T. Se utiliza el método clásico de medición del alargamiento en la rotura de los

10 materiales elastómeros. Los valores expresan el porcentaje con que la muestra en la rotura sobrepasa su longitud original. Los materiales elásticos según el invento presentan un alargamiento de al menos 50%, y más ventajosamente de al menos 75%.

La deformación después del alargamiento de 45% se determina de la manera siguiente. Se estira hasta 145% de su longitud inicial una muestra cuadrada de 0,317 cm. de lado, cuyos extremos están ensanchados para que se puedan asir y se suelta inmediatamente.

15

Al cabo de 10 minutos se mide la longitud de la muestra, pero no de sus extremos ensanchados; el exceso de longitud con relación a la longitud inicial, dividido por la longitud inicial y multiplicado por 100, da el porcentaje de deformación permanente. Para los

20 materiales elastómeros del invento, la deformación permanente después del alargamiento del 45%, es inferior al 10% e incluso generalmente al 5%.

25

Los coeficientes de elasticidad están indicados en porcentaje. Se obtienen dividiendo la altura máxima recorrida por un percutor o punzón de rebote,

30



por la altura inicial del punzón antes de que penetre, y multiplicando el resultado por 100. Para esta medición, se utiliza un medidor de elasticidad fabricado por la Sociedad denominada Precisión Scientific Company. Este aparato comprende principalmente una plataforma para mantener a nivel la muestra, una escala dispuesta verticalmente, un punzón de acero inoxidable guiado de forma que puede penetrar libremente de forma vertical en una muestra y rebotar desde ella, por un vástago vertical de acero inoxidable y por medios mecánicos de disparo del punzón. Se miden muestras de 2,54 cm. de diámetro y de 1,27 cm. de grueso. Los valores indicados en la tabla I representan el valor medido de 3 lecturas y están indicados en números enteros multiples de 5. Los materiales elastómeros del invento tienen coeficientes de elasticidad al menos superiores a 5% y generalmente superiores a 10%.

Bien entendido, el invento no está limitado de ninguna manera a los ejemplos descritos, es susceptible de numerosas variantes accesibles para un técnico en la materia, según las aplicaciones consideradas y sin apartarse por ello del espíritu del invento.

Es así como el invento no depende de uno cualquiera de sus componentes químicos ya que las propiedades de los diferentes componentes pueden ser modificadas por adición y mezcla de otros ingredientes. Por ejemplo, se pueden añadir plastificantes a un constituyente químico por lo demás inapropiado, para transformarlo en una masa que posea propiedades elastómeras que convengan en el presente invento. Nuevos componentes químicos pueden ser modificados igualmente para presentar las propiedades elastómeras deseadas.



N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva pero no establecida, practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para hacer una composición de pintura capaz de formar una película a manera de pintura no lisa, sustancialmente exenta de brillo, ópticamente plana y de carácter tenaz y resistente a las marcas, comprendiendo dicho procedimiento para hacer dicha composición dispersar uniformemente partículas elastómeras no coalescentes de un tamaño entre aproximadamente 3 y 150 micras (preferiblemente menor de 90 micras), en una fase de vehículo móvil a una concentración de volumen de partículas dentro del margen de 20% a 75% (preferiblemente de 40% a 75%), siendo dicha fase de vehículo móvil tal que responde de al menos el 5% de su peso un material orgánico no volátil, formador de película elastómera, caracterizándose además dicha fase de vehículo móvil por el hecho de que dicho material orgánico formador de película elastómera responde de entre el 60 y el 100% en peso del material no volátil total de dicha fase de vehículo y de que entre 0 a 40% en peso de dicho material no volátil de dicha fase de vehículo es un pigmento, siendo dichas partículas elastómeras insolubles en dicha fase de vehículo móvil y teniendo 0 a 40% en peso de pigmento como parte de la misma, siendo el total de todo el volumen de cualquier pigmento disperso en dicha fase de vehículo y de

10

15

20

25



todo el volumen de todas las partículas de más de 3 micras de tamaño en dicha composición tal que responde de no más de aproximadamente el 85% del volumen total del material no volátil en dicha composición.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material orgánico no volátil formador de película elastómera comprende una mezcla de ingredientes precursores elastómeros susceptibles de reaccionar.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material aglutinante orgánico formador de película elastómera no volátil comprende una mezcla formadora de película de ingredientes no volátiles dispersados en un material líquido volátil.

15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material orgánico formador de película elastómero no volátil está disuelto en un material líquido volátil.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las partículas elastómeras son de forma esferoidal.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las partículas elastómeras son partículas molidas de forma irregular.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha composición tiene glóbulos de vidrio dispersados en ella en una cantidad volumétrica que no exceda de un cuarto del volumen de las partículas elastómeras presentes en ella.

30 8.- Un método de producir una capa superficial ópticamente plana en esencia libre de brillo y no lisa, sobre un substrato, caracterizándose la capa superficial por ser resistente a las marcas, tenaz y no abrasiva y por estar formada



(1) mezclando entre sí constituyentes para formar una composición que consiste esencialmente en una fase de vehículo móvil y partículas elastómeras no coalescentes de un tamaño entre 3 y 150 micras, preferiblemente más pequeñas de 90 micras, dispersadas en ella en una concentración en volumen de partículas dentro de la gama de 20% hasta 75% preferiblemente 40% hasta 75%, estando constituido al menos el 5% del peso de dicha fase de vehículo móvil por material orgánico formador de película elastómera no volátil, siendo desde el 60% hasta el 100% en peso del material no volátil total de dicha fase de vehículo dicho material orgánico formador de película elastómera y siendo de 0% hasta 40% de dicho material no volátil un pigmento, siendo dichas partículas elastómeras insolubles en dicha fase de vehículo y teniendo de 0% hasta 40% en peso de pigmento como una parte de las mismas, representando el total del volumen total de cualquier dispersado en dicha fase de vehículo y el volumen total de todas las partículas de más de 3 micras de tamaño en dicha composición una cantidad no mayor de aproximadamente el 85% del volumen total del material no volátil de dicha composición (2), aplicando dicha composición en forma de película sobre el substrato; y (3) sometiendo dicha película a condiciones favorables para convertir la fase de vehículo de la película en una matriz elastómera continua y tenaz esencialmente libre de líquido volátil que tiene partículas elastómeras distribuidas por ella al azar de modo que producen salientes en la superficie de dicha película.

9.- Un método según la reivindicación 8, en el cual el material aglutinante orgánico formador de película



elastómera de la fase de vehículo comprende una mezcla de ingredientes precursores elastómeros susceptibles de reaccionar, y las condiciones favorables para convertir la fase de vehículo de la película pintada en una matriz elástica continua y tenaz incluyen condiciones favorables para la reacción entre dichos ingredientes precursores elastómeros susceptibles de reaccionar.

5
10
15
10.- Un método según la reivindicación 8, en el cual el material aglutinante orgánico formador de película elastómera comprende una dispersión de partículas diminutas de material resinoso en un plastificante del mismo, y las condiciones favorables para convertir la fase de vehículo de la película pintada en una matriz elástica continua y tenaz incluyen someter dicha película pintada a condiciones de temperatura elevada suficiente para producir una fusión esencialmente homogénea de dicho material resinoso y dicho plastificante.

20
25
30
11.- Un procedimiento para hacer un artículo que comprende un substrato (preferiblemente una superficie laminar) recubierto con una película de pintura no pegajosa, seca, que tiene una superficie ópticamente plana, esencialmente libre de brillo y no lisa, caracterizándose porque dicho artículo es tenaz, resistente a las marcas, no abrasivo, y tiene una fase de partículas elásticas y una fase matriz aglutinante, siendo dichas partículas elásticas de entre 3 y 150 micras (preferiblemente más pequeñas de 90 micras) y estando dispersadas al azar por dicha fase matriz aglutinante y unidas permanentemente en ella, representando dichas partículas elásticas entre 20 y 75% (preferiblemente entre 40% y 75%) del volumen de dicha película, siendo pig-



mento de 0 a 40% del peso de dichas partículas elastómeras, comprendiendo dicha fase matriz aglutinante de 60 a 100% en peso de material elastómero orgánico en forma de matriz continua y de 0 a 40% de pigmento dispersado en ella, representando el total del volumen total de cualquier pigmento en dicha fase aglutinante y el volumen total de todas las partículas de más de 3 micras de tamaño en dicha película, una cantidad no mayor de aproximadamente el 85% del volumen total de dicha película.

10 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que la película de pintura contiene glóbulos de vidrio en una cantidad volumétrica que no excede de un cuarto del volumen de partículas elastómeras presentes en ella.

15 13.- Un procedimiento para hacer una composición de pintura.

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

Esta Memoria, consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara,

20

Madrid,

P.A.

1 JUN 1964
Siero de El
Per