

362705

PATENTE DE INVENCION

H.11 000-Cas 5+9.

22



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO DE SOBREPOLIMERIZACION"

SECCION TECNICA  
LABORACION I. P. C.  
C-08-  
CLASE F

*Solicitante:* MICHEL LEFEBVRE, de nacionalidad francesa, residente en 41, rue de Picardie, SAINT-QUENTIN (Aisne), Francia.



La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de materias plásticas y a los productos obtenidos por la realización de este procedimiento.

5. Existen numerosos procedimientos de polimerización de unidades monoméricas con vistas a la producción de materias plásticas; la presente invención se refiere en primer lugar a un nuevo procedimiento de polimerización.

10. Este nuevo procedimiento es aplicable a las unidades monoméricas que comprenden a la vez un átomo de hidrógeno de carácter ácido y un radical ácido enlazado a un átomo de carbono de la unidad monomérica por medio de un enlace de tipo electrovalente. Tales unidades monoméricas pueden representarse, por ejemplo, por una fórmula de tipo:



20. en la que H es un átomo de hidrógeno de carácter ácido y A un radical ácido enlazado directamente a un átomo de carbono del radical monomérico R. El nuevo procedimiento de preparación de altos polímeros, llamado incluso procedimiento de sobrepolimerización, se caracteriza porque se precipita, de una solución iónica ácida de unidades monoméricas de tipo A-R-H, un producto polimerizado, por medio o en presencia de un compuesto de solvatación que tenga, por lo menos, una función hidroxilo. Tal precipitación polimerizante conduce a la obtención de productos polímeros en los que las

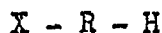
25.



22 DE 1968

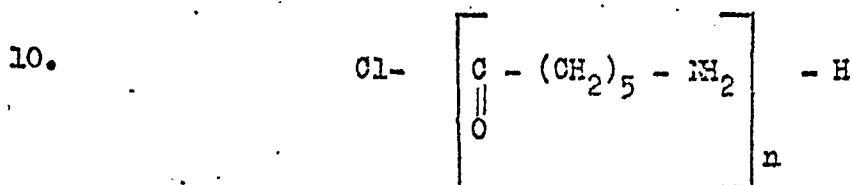
- unidades monoméricas utilizadas están enlazadas en presencia del compuesto de solvatación empleado; este compuesto de solvatación está unido al mencionado polímero por enlaces lábiles y puede ser ulteriormente eliminado por lavado o secado o por cualquier otro medio apropiado. Resulta de esta eliminación un producto sólido en el que las unidades monoméricas están unidas entre sí por enlaces que presentan un cierto carácter iónico, teniendo igualmente por propiedad los mencionados enlaces, la de ser más largos que los (entre dos átomos análogos) que se encuentran en los polímeros de un tipo clásico.
- 5.
- 10.

- La obtención de unidades monoméricas de tipo A-R-H se efectúa preferentemente, según la invención, por descomposición química, por medio de un ácido fuertemente ionizado de tipo A-H, de un polímero conveniente, tal como una poliamida, un poliéster o un polioximetileno, por ejemplo. De este modo, por ejemplo, se obtendrán unidades monoméricas de naturaleza poliamídica por tratamiento por medio de un hidrácido halogenado (ácido clorhídrico, bromhídrico o yodhídrico) una poliamida; este tratamiento, llamado a continuación "degradación", asegura la disolución en el hidrácido halogenado del mencionado polímero, siendo su despolimerización parcial regulable en función de las condiciones experimentales elegidas y la obtención de las unidades monoméricas de fórmula:
- 15.
- 20.
- 25.





5. en la que X es un halógeno. Es evidente que como los productos de partida presentan una cierta distribución de sus pesos moleculares, se obtendrán, por lo tanto, unidades monoméricas de diferentes pesos moleculares; si se trata, por ejemplo, una poliamida ó en una solución de ácido clorhídrico concentrado (concentración superior a 2 moles/litro), se prepara una mezcla de unidades monoméricas de fórmula:



15. en la que n, regulable por medio de la elección de las condiciones experimentales, puede estar comprendida entre 5 y 100 aproximadamente. En tales unidades monoméricas el átomo de cloro está enlazado directamente a un carbono que contiene un átomo de oxígeno por medio de un enlace de tipo electrovalente, mientras que un átomo de hidrógeno, enlazado a un átomo de nitrógeno en la otra extremidad de la cadena, presenta un cierto carácter ácido. Pero, según la invención, es igualmente posible obtener, en polímeros y en unidades monoméricas de tipo:



precedentemente definidas, otros puntos activos susceptibles de reaccionar por la utilización del procedimiento de polimerización, según la invención. Para obtener tales puntos activos se tratan las unidades monoméricas



22

- de tipo A-R-H, en solución en un disolvente iónico, por medio de un hidrácido halogenado. Este hidrácido provoca, sobre los enlaces carbono-hidrógeno de la cadena del polímero o de las unidades monoméricas un
5. cierto número de reacciones químicas que conducen a la aparición de enlaces C-Cl de tipo electrovalente (junto a enlaces C-Cl de tipo clásico). Estos enlaces juegan, en la polimerización, según el procedimiento de la invención, un papel semejante al que juegan para el
10. enlace electrovalente A-R anteriormente descrito; es decir, que estos enlaces electrovalentes laterales provocan durante la sobrepolimerización, según la invención, reticulaciones entre las cadenas poliméricas obtenidas. Estos enlaces de reticulación son relativamen
15. te lábiles en el momento de su preparación, si bien por simple acción física durante la polimerización es posible obtener superpolímeros que tengan aspectos físicos muy diferentes. Si la mencionada precipitación polimerizante tiene lugar en un medio no agitado o con agita
20. ción al azar (agitación Browniana, por ejemplo) se producirá una reticulación sobre macromoléculas no orientadas y preparación de una red tridimensional muy voluminosa; si por el contrario el medio de polimerización está convenientemente agitado para inducirle una cierta orientación de las macromoléculas en curso de forma
25. ción se obtendrá una red orientada que tendrá propiedades específicas.

El procedimiento de sobrepolimerización, según





22

- polimerización. Esta formación de unidades monoméricas por rotura de las cadenas poliméricas del producto de partida es regulable por control de las condiciones operatorias utilizadas y más particularmente del tiempo de reacción de la temperatura y de la acidez del medio. Esta acidez depende, evidentemente, no solo del ácido utilizado, sino también del mismo medio, es decir, de su poder de ionización. Como medio se utiliza frecuentemente el agua, pero es igualmente posible utilizar un alcohol y más generalmente un medio ionizante que contenga agrupamientos OH.
- 5.
- 10.

- En lo que se refiere al tiempo de reacción de los desechos poliméricos (o de los polímeros), es evidente que cuanto mayor es este tiempo, las unidades poliméricas obtenidas tendrán una masa molecular media más pequeña. Igualmente, para un tiempo dado, cuanto mayor sea la temperatura, las unidades poliméricas tendrán una masa molecular media pequeña.
- 15.

- Cuando la degradación del polímero de partida por medio del ácido ha alcanzado el estado elegido, la solución primaria es entonces susceptible de sufrir la reacción de sobrepolimerización, según la invención; esta reacción se efectúa como se ha dicho precipitando las unidades monoméricas de su solución ácida. Esta precipitación debe efectuarse en presencia de compuestos con función OH que juegan un papel de solvatación de las unidades monoméricas y regulan la estructura fina de los enlaces que se establecen entre las unidades monoméricas.
- 20.
- 25.



22 FEB 1969

Estos compuestos con función OH pueden ser los productos que están presentes en la solución primaria y que han servido para la obtención de un medio ácido ionizante. Igualmente pueden ser diferentes y añadidos en el momento de la precipitación.

5.

Es evidente que es posible realizar esta precipitación polimerizante en presencia de diferentes productos, tales como cargas por ejemplo, de igual modo que se efectúa en otras muchas reacciones de polimerización. Pero la realización del procedimiento, según

10.

la invención, se ha revelado particularmente interesante cuando este procedimiento se utiliza en presencia de cargas que tengan o puedan adquirir en medio fuertemente ionizante enlaces de tipo electrovalente. En este caso en efecto, como por ejemplo, para las redes iónicas que permiten aparecer la existencia en su seno de enlaces de tipo electrovalente, se comprueba que la carga puede enlazarse al polímero formado durante la constitución de los enlaces entre las unidades monoméricas.

15.

Se comprueba entonces que la carga está perfectamente dispersada en el seno de la materia polímera y este fenómeno se revela, industrialmente, muy interesante.

20.

Un enlace análogo puede obtenerse utilizando como cargas cuerpos que presenten un carácter iónico parcial o cuyos enlaces internos comprendan un carácter iónico parcial, tales como, por ejemplo, ciertos óxidos de tierras raras.

25.

Estas distintas categorías de cargas producen



22

1969

en el seno del nuevo polímero su efecto propio, amplificado por una dispersión fina. En particular pueden permitir la fabricación de productos, que constituyen pantallas, absorbentes o reflectantes, de diferentes radiaciones.

5.

El procedimiento de sobrepolimerización, según la invención, en presencia de un cuerpo extraño, permite igualmente utilizar este procedimiento cuando la solución primaria, de viscosidad conveniente, se ha

10.

dispersado sobre una superficie, tal como un hilo o un tejido, por ejemplo. Incluso, cuando los hilos o tejidos están formados a partir de materiales que comprendan enlaces de tipo electrovalente, se comprueba que

15.

se forman enlaces relativamente sólidos entre estos hilos o tejidos y el superpolímero formado, según la invención. De este modo se obtiene una reacción de injerto.

20.

Finalmente es preciso señalar que el procedimiento de sobrepolimerización, tal como el que se ha definido puede aplicarse, sin salir del ámbito de la invención, en el caso en que la solución que se precipita contenga unidades monoméricas de orígenes diferentes, es decir, procedentes de la "degradación" de polímeros de naturalezas distintas.

25.

Los ejemplos siguientes no limitativos ilustran la invención.

EJEMPLO 1 -

Se disuelven 4 Kg de poliamida 6 en una solución que contiene 15 litros de agua, 15 litros de ácido



clorhídrico de 22°Bé y 7 litros de alcohol etílico.

El ácido clorhídrico provoca en primer lugar la despolimerización de la poliamida por rotura de la cadena al nivel del enlace amídico.

5. A continuación reacciona con las valencias así liberadas de forma que da por una parte un radical  $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-Cl}$  al final de la cadena y por otra parte una

10. sustitución de ciertos átomos de hidrógeno de la cadena por átomos de cloro.

15. Merced a las operaciones indicadas la despolimerización es lenta (disminución del grado de polimerización del 50% en más de un minuto) y la presencia de alcohol asegura una ionización conveniente, más fácilmente ajustable que solamente con agua. Los átomos de cloro son esencialmente activos cuando están colocados en las extremidades de las cadenas cortas resultantes de la despolimerización, mientras que los átomos de hidrógeno son sustituidos por átomos de cloro covalentes o activos, siendo la proporción relativa de estas dos categorías de sustituciones función del grado de ionización de la solución. Con relación a esto, es preciso hacer notar que podría ser ventajoso añadir a la solución trazas de un cloruro de metal bivalente, que sirva de catalizador y que fije al potencial de oxidación de la solución entre los límites precisados. De este modo, se puede regular la proporción en los átomos de cloro sustituidos de los átomos covalentes

20.

25.



22 FEB 1954

y de los átomos activos u "oxixantes".

5. Es preciso aún hacer notar que la solución primaria descrita en este ejemplo, no disuelve la poliamida 6/6, o al menos la disuelve a una velocidad mucho más lenta que a la poliamida 6. Esta solución puede, por lo tanto, utilizarse para la separación de desechos compuestos.

EJEMPLO 2 -

10. Se disuelven 4 Kg de desechos de poliamida 6 en una solución que contenga 15 litros de ácido clorhídrico de 22°Bé, 19 litros de agua y 3 litros de alcohol etílico.

15. La solución primaria así obtenida presenta propiedades análogas a las descritas anteriormente, pero permite obtener ulteriormente productos algo diferentes, la despolimerización no conduce a las mismas cadenas.

EJEMPLO 3 -

20. Se disuelve un poliéster en una solución a base de ácido sulfúrico, cuyo contenido en impurezas no es despreciable, comprendiendo esta solución igualmente otro ácido, cuyo metaloide o radical está destinado a sustituirse en los monómeros del poliéster despolimerizado.

25. EJEMPLO 4 -

La solución primaria obtenida en el ejemplo 1 se adiciona con una base tal como la sosa o el amoníaco. Se observa rápidamente la precipitación de un polímero formado por la unión, entre sí, de las dife-



22

rentes unidades monoméricas presentes en la solución primaria.

5. Si esta precipitación tiene lugar cuando la solución está en reposo, se forma un polímero tridimensional en el que las moléculas están dispuestas al azar.

10. Si esta precipitación tiene lugar en condiciones en las que las unidades monoméricas se han orientado (esta orientación tiene lugar preferentemente provocando un escurrido de la solución) hay en primer lugar formación de una superpoliamida cuasi lineal por la única acción de los grupos reactivos situados en las extremidades de las unidades monoméricas. Sin embargo, es posible proseguir la reacción de tal forma que los puntos activos situados en la cadena de las unidades monoméricas reaccionen entre sí. Se obtiene entonces un material en el que grandes cadenas poliméricas, generalmente orientadas en una dirección privilegiada, están enlazadas las unas con las otras por enlaces débiles.

20. Después de lavado y secado, el producto obtenido, a base de unidades monoméricas de tipo poliamida, es un producto blanco, ligeramente traslúcido cuando se presenta en forma de un pequeño espesor. Su densidad aparente es pequeña e inferior a la del agua. Su estructura es alveolar, resultante de la reticulación de las unidades monoméricas; incluso se puede decir que presentan un aspecto esponjoso. Se observan propiedades elec-

25.



22 JUL 1960

5. trostáticas muy diferentes del material base, en la especie de poliamida. Más precisamente los potenciales alcanzados en la superficie del producto son inferiores o incluso de signo contrario a los alcanzados en las mismas condiciones sobre el material de base. Esta particularidad puede, parece ser, explicarse por el hecho de que <sup>en</sup> la superficie del producto obtenido por la invención, los electrones libres del material de base se han reemplazado por electrones-pareados.

10. Es preciso hacer notar que por otra parte el producto obtenido por la invención, puede plastificarse con agua o con alcohol, más generalmente con todos los cuerpos que puedan servir para la solvatación.

15. Finalmente, si se calienta el nuevo polímero que acaba de describirse, a una temperatura suficiente, por ejemplo, en una corriente de aire caliente, se ablanda y se transforma en un cuerpo negruzco y opaco, absorbente de los rayos luminosos más que antes de su preparación. Su densidad se hace superior a la del producto esponjoso y alveolado permaneciendo no obstante, inferior a la de la poliamida que haya servido para su preparación.

20.

EJEMPLO 5 -

25. Ahora se va a describir una aplicación particularmente ventajosa de la invención, que permite fabricar nuevos tejidos.

A una "solución prima", tal como la que se ha defirido anteriormente y preparada preferentemente



22 DE 1969

5. a partir de desechos de poliamida, se añade un "adyuvante", es decir, un producto humectante que presente radicales oxigenados y de preferencia radicales alcohólicos. Con este fin, se puede utilizar el producto designado por la denominación comercial "teepol" siendo, sin embargo, el porcentaje en volumen de este último, igual o inferior al 5% de la solución final. Igualmente se podría utilizar alcohol etílico, preferentemente con un porcentaje en volumen inferior al 25% de la solución final. Además, se puede añadir metanol o más generalmente fenoles. Finalmente, se puede utilizar cualquier mezcla de estos adyuvantes.
- 10.

15. El ácido de la "solución primaria" es, de forma general, un ácido que no posea radical oxigenado tal como, por ejemplo, el ácido muriático, ventajosamente como consecuencia de su bajo precio de costo.

20. Preferentemente se deja reposar la "solución primaria" durante 24 horas con el fin de estabilizar la mezcla, después se la filtra para obtener una solución límpida y se añade eventualmente poliamida pura con el fin de obtener la composición deseada.

25. Es evidente que estas operaciones de filtración y de dosificación se necesitan por el hecho de que los desechos de poliamida están constituidos de diversas variedades de poliamidas. En estas condiciones, es preciso rectificar la composición de la mezcla. En el caso de que se disponga de poliamida pura no es necesario, bien entendido, el efectuar estas operaciones su-



22

plementarias.

5.

A continuación se aplica esta mezcla sobre un tejido a tratar. Este tejido puede ser de fibras naturales o artificiales (poliamidas o poliésteres principalmente), y estar tejido o no tejido. La aplicación se hace según la naturaleza del tejido con rasqueta, o por baño, o por un rodillo conductor.

10.

La duración del contacto del tejido con la mezcla es variable según la naturaleza del tejido. De este modo con un tejido de algodón la duración del contacto puede ser extremadamente variable mientras que con un tejido de tipo poliamida 6 esta duración es inferior a 10 segundos y con un tejido de tipo poliamida 6/6 la duración desciende por debajo de 3 segundos. Más allá de estas duraciones límites las fibras del tejido corren el riesgo de ser atacadas por la mezcla ácida aplicada sobre el tejido.

15.

20.

Al final de la duración de la aplicación de la mezcla sobre el tejido se hace actuar, con fines de fijación, un neutralizante que puede ser una base o bien una base adicionada de adyuvante. De este modo se opera la sobrepolimerización que se ha descrito anteriormente.

-25.

Este tratamiento elimina cualquier traza de ácido y provoca el depósito sobre las mallas del tejido de vegetaciones arborescentes constituidas por la cristalización química de las sales de poliamida. De un modo general, las fibras o hilos o mallas de tejido así tratado, ya se trate de tejidos efectivamente tejidos o



5. de tejidos no tejidos, están más o menos nucleadas en una red arborescente que bloquea de este modo las fibras, hilos o mallas entre sí. Estas arborescencias proporcionan a los tejidos tratados diferentes ventajas según la naturaleza del tejido.

De este modo los tejidos transparentes poco costosos se hacen opacos por las arborescencias y se hacen entonces utilizables, por ejemplo, en lencería.

10. Por otra parte, estas arborescencias hacen los tejidos más deslizantes favoreciendo la absorción por ésto de cantidades de líquidos no despreciables, lo que no es el caso de los tejidos de poliamidas o de poliésteres y confieren a los tejidos propiedades antisépticas.

15. Por otra parte, las sales que resultan de la neutralización de la mezcla aplicada sobre el tejido son, además, ignifugantes.

20. Finalmente, en el caso del tratamiento de un tejido de poliamida se obtiene una modificación de la afinidad tintorial que permite efectos de tintura según la mayor o menor duración del contacto del tejido con la mezcla.

25. En el caso de tejidos muy frágiles de poliamida, tales como el designado comercialmente con el nombre de "Nylon", se toma una precaución suplementaria con el fin de limitar el ataque del tejido por el ácido de la solución primaria. A este efecto se sumerge previamente el tejido a tratar en un baño compuesto de



22 FEB 1969

agua y de adyuvante que constituye un retardador de la reacción ácida de la mencionada mezcla.

5. En este caso, es necesario secar el tejido inmediatamente después de la aplicación de la mezcla de base, en el momento de la aplicación del neutralizador con el fin de eliminar las trazas de agua. Estas trazas de agua provocan, en efecto, la formación sobre la superficie mojada del tejido, de un depósito gelatinoso de poliamida que no tiene ninguna de las características de las arborescencias buscadas.

10.

En el caso particular del depósito sobre tejido por enlucido, principalmente con el fin de obtener tejidos que tengan un aspecto similar a cuero, se efectúa una operación suplementaria tras la neutralización. Esta operación consiste en aplicar sobre el tejido una solución que comprende agua, un adyuvante y bicarbonato sódico. De este modo, se provoca la formación, en el seno del enlucido, de burbujas de gas carbónico que dan al enlucido un aspecto expandido. En este caso, existen generalmente arborescencias sobre el tejido, pero son más húmedas. Por otra parte, el enlucido será tanto más delgado cuanto la concentración básica de la solución neutralizante sea más importante.

15.

20.

Cuando, en la composición de la solución primaria entran ciertas poliamidas, tales como la poliamida 6 y la poliamida llamada "Nylon de alta tenacidad", se añade a esta mezcla agua féunica, o mejor, alcohol etílico que disuelve una parte de la poliamida y se

25.



22 FEB 1969

mantiene la concentración ácida superior con al menos, una molécula-gramo por litro. En el caso de películas depositadas que tengan tendencia a ordenarse, se puede añadir mentol. El tejido es ablandado por el mentol y produce durante algún tiempo una agradable sensación de frescor. A continuación, en el momento del tratamiento del tejido con la solución neutralizante, se opera en caliente con el fin de eliminar el fenol por evaporación.

5.

10.

Muchas aplicaciones de los tejidos tratados según el procedimiento descrito anteriormente, son posibles según la naturaleza del tejido tratado, la composición de las diferentes soluciones de tratamiento, los tiempos de aplicación sobre el tejido de la mezcla de base, etc. etc.

15.

#### EJEMPLO 6 -

Ahora se va a describir la aplicación de la invención a los cinturones de seguridad en el tejido conocido con la denominación comercial "Tergal".

20.

La solución primaria utilizada comprende una mezcla de 50 cm<sup>3</sup> de agua, adicionados con un colorante conocido bajo el nombre de "amarillo Kiton", 100 cm<sup>3</sup> de ácido muriático cuya normalidad es próxima a 8, 75 g de poliamida 6 designada bajo el nombre comercial "lilion", 50 cm<sup>3</sup> de alcohol, 5 cm<sup>3</sup> de metanol y 2 cm<sup>3</sup> de producto humectante ("teepol", por ejemplo).

25.

El tratamiento de sobrepolimerización da entonces a los cinturones un mejor comportamiento, una



mayor elasticidad y una buena resistencia a la abrasión.

EJEMPLO 7 -

5. Según otra aplicación, la solución primaria destinada al enlucido de los tejidos llamados "raspados" comprende 15 litros de agua, 4 kg de "lilion", 15 litros de ácido muriático de normalidad 8 y 7 litros de alcohol.

10. Este tratamiento da a estos tejidos, que son de un precio de coste poco oneroso, una buena opacidad y un comportamiento muy superior al de los mismos tejidos no tratados.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Francia nos. PV.136.879 de 22 de enero de 1968, y PV.177.054 de 6 de diciembre de 1968, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, se solicita

20. Patente de Invención por 20 años en España sobre:

25. "Procedimiento de sobrepolimerización" caracterizándose por lo siguiente:



5. 1ª.- Procedimiento de sobrepolimerización caracterizado porque se precipita, por aumento de su pH, una solución iónica ácida que contiene unidades monoméricas que tengan a la vez al menos un hidrógeno con caracter ácido y al menos un radical ácido enlazado a un carbono por un enlace de tipo electrovalente, y que contenga igualmente al menos un compuesto con radical hidroxilo susceptible de provocar una reacción de solvatación de las unidades monoméricas.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades monoméricas se obtienen por puesta en solución en un ácido fuertemente ionizado, de un polímero o de desechos procedentes de un material polímero anteriormente utilizado.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades monoméricas se obtienen por puesta en solución, en un ácido fuertemente ionizado, de poliamidas o de poliésteres.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades monoméricas comprenden igualmente, en su molécula, al menos un enlace C-X, donde X es un halógeno, de tipo electrovalente, procedente de la reacción en solución ácida del polímero utilizada sobre un hidrógeno halogenado, más particularmente sobre el ácido clorhídrico.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto con radical hidroxilo presente en la solución iónica de unidades mono



22

méricas es el agua o un alcohol.

5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de precipitación polimerizante se efectúa en presencia de al menos una carga, más particularmente de una carga que comprenda en su molécula un enlace de carácter iónico al menos parcial.

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación se efectúa sobre un tejido de fibras naturales y/o artificiales tras enlucido del mencionado tejido con la solución iónica ácida de unidades monoméricas.

15. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se añade un adyuvante a la solución de unidades monoméricas.

9ª.- "Procedimiento de sobrepolimerización" tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

22 FEB 1969

Madrid,

MICHEL LEFEBVRE

A GOMEZ ACEBO Y CAÑA  
C. de Alameda, 11. Madrid. Tel. 40.00