

374262

PATENTE DE INVENCION

MD. 2979.

374262

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-22</u>
SUBCLASE <u>c</u>

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la producción de un molde  
ó macho de fundición.

*Solicitante:* THE BORDEN CHEMICAL COMPANY (UK) LIMITED, entidad  
inglesa, residente en: North Baddesley, Southamton,  
Hampshire, Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedi-  
miento para la producción de machos de fundición me-  
diante un proceso de endurecimiento en frío.

Ya son bien conocidos los aglutinantes de  
5. resinas sintéticas para materiales refractarios granu-



lases empleados en la preparación de machos y moldes de fundición. Se han propuestos diversos procedimientos para la producción de machos de fundición, entre los cuales puede citarse el procedimiento en caja caliente, en el que una composición refractaria que contiene un aglutinante termocurable se

5. descarga en un molde ó caja de machos mantenida a elevada temperatura y se deja curar en la misma, y el denominado procedimiento de endurecimiento en frío en el que el molde ó caja de machos permanece sin calentar y las composiciones empleadas son aquellas que endurecen a temperatura ambiente. Igualmente se ha propuesto endurecer aglutinantes refractarios a temperatura ambiente mediante el paso de gas a través de la composición refractaria.

15. El procedimiento en caja caliente tiene la ventaja de que los machos pueden prepararse en un tiempo comparativamente corto, siendo por consiguiente más adecuado para procedimientos de producción en masa. Sin embargo, posee el inconveniente de necesitar una aplicación de calor lo cual implica un gasto adicional y también una imposibilidad de utilizar materiales para la construcción de la caja de machos que sean sensibles al calor. El procedimiento de endurecimiento en frío convencional evita estos inconvenientes pero es poco adecuado para la producción en masa puesto que el tiempo de endurecimiento del aglutinante deberá ser suficientemente lento para permitir la preparación de la mezcla de moldeo y su alimentación en la caja de machos.

20. Los procedimientos en los que se emplea un gas pueden conducirse a una velocidad adecuada para la producción en masa y no requieren el uso de moldes ó cajas de machos resistentes al calor. No obstante, la necesidad de proporcionar
- 25.
- 30.

374262

5 DI



medios para la introducción y ventilación del gas se traduce en restricciones en la construcción de la caja de machos y en general se requerirá el empleo de una instalación auxiliar algo molesta.

5. Por ejemplo, en la especificación de la patente británica No. 1.133.255 se ha propuesto producir machos de fundición, rápida y económicamente en cajas frías, mediante el empleo de un material refractario granular revestido con un aglutinante de resina sintética en conjunción con un segundo
10. material refractario granular revestido con un endurecedor activo extremadamente rápido para la resina sintética, y por el empleo de una máquina de fabricación de machos en la que se efectúa el mezclado de los dos refractarios y la mezcla se descarga en la caja de machos en un periodo de tiempo muy corto.
15. Adicionalmente, se ha propuesto el empleo como aglutinantes para dicho proceso de composiciones resinosas no acuosas tales como poliuretanos y resinas epoxi. Hasta ahora, el uso de sistemas acuosos de resinas sintéticas, tales como las resinas de urea-formaldehído/alcohol furfúrico comúnmente empleadas en el procedimiento en caja caliente, para la producción rápida de machos por el proceso en frío, ha dado lugar a ciertas dificultades. Específicamente, se ha encontrado que, aunque tales productos pueden endurecer rápidamente mediante el empleo de los mismos junto con un catalizador ácido, los
20. machos producidos poseen pobres resistencias.
- 25.

- Se ha encontrado ahora que pueden producirse rápidamente en cajas frías machos de fundición que tienen altas resistencias, mediante el empleo de un primer material refractario granular revestido con una composición líquida que comprende un producto metilolado junto con un segundo material
- 30.



refractario granular revestido con una mezcla que comprende un material acídico y una suspensión ó solución de una resina novolaca fenólica. Cuando los primero y segundo materiales refractarios granulares revestidos se mezclan rápidamente y se descargan prácticamente de forma inmediata en una caja de machos ó molde fríos, se producen artículos conformados, los cuales desarrollan rápidamente una resistencia adecuada que los permite extraer de la caja de machos en el espacio de unos pocos minutos y que posteriormente desarrollan una completa resistencia tras haber reposado.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un molde ó macho de fundición, que comprende revestir una primera porción de material refractario granular con un producto metilolado; revestir una segunda porción de material refractario granular con una mezcla de una suspensión ó solución de una resina novolaca fenólica y un material acídico; mezclar rápidamente las dos porciones de material refractario revestido y posteriormente, de forma inmediata, descargar prácticamente la mezcla refractaria en una caja de machos ó molde.

La invención también proporciona una composición de moldeo para fundición en dos partes que comprende, por una parte, un material refractario granular revestido con un producto metilolado y, por otra parte, un material refractario granular revestido con una suspensión ó solución de una resina novolaca fenólica y un material acídico.

El material refractario granular puede ser cualquiera de los generalmente empleados en la producción de moldes y machos de fundición. Convenientemente, el material refractario granular es arena de sílice pero pueden utilizarse



otros materiales refractarios, tales como arenas de cuarzo molido, zircón ó cromita, y pueden incorporarse aditivos tales como cascarilla de laminación y grafito.

- El producto metilolado puede ser un producto de reacción de un compuesto fenólico, tal como fenol, cresoles ó xilenoles, una urea, tal como urea ó tiourea, una triazina, tal como melamina, ó dicianidamida con formaldehído ó su equivalente, ó puede ser alcohol furfurílico ó un polímero parcial de alcohol furfurílico ó un producto de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído ó su equivalente. Pueden emplearse mezclas ó co-condensados de cualquiera de estos productos y en las aplicaciones en las que la presencia de nitrógeno no constituye ningún detrimento, se prefieren particularmente los co-condensados de urea con formaldehído y alcohol furfurílico. Para muchas aplicaciones es conveniente preparar mezclas de endurecimiento en frío libres de nitrógeno y en tales casos se emplean una resina libre de nitrógeno como producto metilolado.
5. El producto metilolado puede ser un producto de reacción de un compuesto fenólico, tal como fenol, cresoles ó xilenoles, una urea, tal como urea ó tiourea, una triazina, tal como melamina, ó dicianidamida con formaldehído ó su equivalente, ó puede ser alcohol furfurílico ó un polímero parcial de alcohol furfurílico ó un producto de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído ó su equivalente. Pueden emplearse mezclas ó co-condensados de cualquiera de estos productos y en las aplicaciones en las que la presencia de nitrógeno no constituye ningún detrimento, se prefieren particularmente los co-condensados de urea con formaldehído y alcohol furfurílico. Para muchas aplicaciones es conveniente preparar mezclas de endurecimiento en frío libres de nitrógeno y en tales casos se emplean una resina libre de nitrógeno como producto metilolado.
10. El producto metilolado puede ser un producto de reacción de un compuesto fenólico, tal como fenol, cresoles ó xilenoles, una urea, tal como urea ó tiourea, una triazina, tal como melamina, ó dicianidamida con formaldehído ó su equivalente, ó puede ser alcohol furfurílico ó un polímero parcial de alcohol furfurílico ó un producto de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído ó su equivalente. Pueden emplearse mezclas ó co-condensados de cualquiera de estos productos y en las aplicaciones en las que la presencia de nitrógeno no constituye ningún detrimento, se prefieren particularmente los co-condensados de urea con formaldehído y alcohol furfurílico. Para muchas aplicaciones es conveniente preparar mezclas de endurecimiento en frío libres de nitrógeno y en tales casos se emplean una resina libre de nitrógeno como producto metilolado.
15. El producto metilolado puede ser un producto de reacción de un compuesto fenólico, tal como fenol, cresoles ó xilenoles, una urea, tal como urea ó tiourea, una triazina, tal como melamina, ó dicianidamida con formaldehído ó su equivalente, ó puede ser alcohol furfurílico ó un polímero parcial de alcohol furfurílico ó un producto de reacción de alcohol furfurílico con formaldehído ó su equivalente. Pueden emplearse mezclas ó co-condensados de cualquiera de estos productos y en las aplicaciones en las que la presencia de nitrógeno no constituye ningún detrimento, se prefieren particularmente los co-condensados de urea con formaldehído y alcohol furfurílico. Para muchas aplicaciones es conveniente preparar mezclas de endurecimiento en frío libres de nitrógeno y en tales casos se emplean una resina libre de nitrógeno como producto metilolado.

- Con el fin de que los revestimientos sobre las diversas porciones del material refractario granular puedan interactuar efectivamente en frío después del mezclado, es necesario que aquellos se encuentren en forma líquida. Tales revestimientos son por consiguiente diferentes de aquellos propuestos para su empleo en el moldeo en cáscara, los cuales son revestimientos sólidos sustancialmente libres de disolvente y no pegajosos. Sin embargo, debe comprenderse que los revestimientos de acuerdo con la presente invención pueden comprender soluciones ó dispersiones líquidas de materiales normalmente sólidos.
20. Con el fin de que los revestimientos sobre las diversas porciones del material refractario granular puedan interactuar efectivamente en frío después del mezclado, es necesario que aquellos se encuentren en forma líquida. Tales revestimientos son por consiguiente diferentes de aquellos propuestos para su empleo en el moldeo en cáscara, los cuales son revestimientos sólidos sustancialmente libres de disolvente y no pegajosos. Sin embargo, debe comprenderse que los revestimientos de acuerdo con la presente invención pueden comprender soluciones ó dispersiones líquidas de materiales normalmente sólidos.
25. Con el fin de que los revestimientos sobre las diversas porciones del material refractario granular puedan interactuar efectivamente en frío después del mezclado, es necesario que aquellos se encuentren en forma líquida. Tales revestimientos son por consiguiente diferentes de aquellos propuestos para su empleo en el moldeo en cáscara, los cuales son revestimientos sólidos sustancialmente libres de disolvente y no pegajosos. Sin embargo, debe comprenderse que los revestimientos de acuerdo con la presente invención pueden comprender soluciones ó dispersiones líquidas de materiales normalmente sólidos.

30. La novolaca fenólica empleada como un componente

374262



- del revestimiento de la segunda porción de material refractario granular puede ser cualquier novolaca fenólica fusible convencional. El componente fenólico de la novolaca puede ser cualquier compuesto fenólico que esté insustituído en las
5. posiciones orto y para del anillo con respecto al grupo hidroxilo fenólico, tal como fenol, m-cresol, 3,5-xilenol ó resorcinol. Pueden emplearse satisfactoriamente las mezclas comercialmente disponibles de fenoles que contienen una mayor proporción de material insustituído en las posiciones orto y
10. para. El componente aldehídico preferido de la novolaca es formaldehído ó su equivalente, pero pueden utilizarse, reemplazando total ó parcialmente el formaldehído, otros aldehídos, tales como acetaldehído y particularmente furfuraldehído.
15. La novolaca preferida es una novolaca de fenol-formaldehído que tiene una relación molar de fenol: formaldehído (F:F) de 1:0,5. No obstante, pueden producirse productos adecuados para la finalidad de la presente invención en relaciones molares de F:F dentro de la escala de 1:0,2 a 1:0,9.
20. El catalizador utilizado en la producción de la novolaca puede ser cualquiera de los catalizadores generalmente empleados, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico ó ácido oxálico, o una sal metálica, tal como borato de zinc ó acetato de cadmio.
25. El material ácido empleado en mezcla con la novolaca fenólica puede ser cualquier material capaz en la proporción usada de efectuar una reducción en el pH de los revestimientos mezclados refractarios granulares. Materiales adecuados son los ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico,
30. ácido ortofosfórico y ácido clorhídrico; ácidos orgánicos,



tales como ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico ó ácido oxálico; sales acídicas, tales como cloruro de zinc, hidrocioruro de anilina ó cloruro de aluminio; ó mezclas de los anteriores. Será aparente para aquellos expertos en el arte que el grado de reacción de las composiciones de revestimiento vendrá afectado por el pH del sistema mezclado y puede controlarse mediante variación de la proporción y resistencia del material acídico empleado.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

La invención puede convenientemente llevarse a cabo en efecto por revestimiento de un material refractario granular, típicamente arena, en cualquier forma conveniente, en un mezclador de fundición de gran potencia, con 0,5-5 % de su peso de un producto metilolado y ulterior carga del producto a una cámara de alimentación de una máquina de soplado de machos, como se describe, por ejemplo, en la especificación de patente No. 1.133.255, revestiendo similarmente en una operación separada una segunda cantidad de material refractario granular con una mezcla de una novolaca fenólica y un material acídico, y cargando este producto en una segunda cámara de alimentación, descargando simultáneamente a continuación los dos productos revestidos, preferiblemente en cantidades aproximadamente iguales, en una cámara común en la que se efectúa el mezclado y descargando finalmente el producto mezclado en una caja de machos ó molde antes de endurecer la mezcla. En vista del rápido comienzo de gelación que se produce en los revestimientos mezclados, el transporte y descarga de los gránulos revestidos se efectúa preferentemente por medio de aire comprimido ú otro gas comprimido.

Una de las ventajas del procedimiento según la presente invención consiste en que las dos porciones de material

374262



refractorio. pueden mezclarse en cantidades iguales aproximadamente sin que resulte en un producto que contenga ácido en exceso. En los procedimientos anteriores debían tomarse precauciones al aplicar el catalizador ácido convencional en pequeñas proporciones que hacían difícil la introducción automática.

5.

Los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso, ilustran la invención.

10.

EJEMPLO 1.

15.

En una caldera de resina se cargaron 4.369 partes de una solución de formaldehído al 44 % y se ajustó a un pH de 8,3 - 8,8 con una solución de hidróxido sódico. Se añadieron entonces 1.410 partes de urea y la mezcla se calentó a la temperatura de reflujo con agitación. Después de hervir en condiciones de reflujo durante 20 minutos, la mezcla se enfrió en vacío a 55 - 60°C y el pH se ajustó a 7,5 con una solución de ácido clorhídrico al 1,8 %.

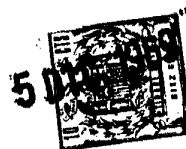
20.

Se eliminaron 1.420 partes de agua por destilación en vacío y se añadieron 4.210 partes de alcohol furfurílico. El pH se redujo entonces a 5,0 con una solución de ácido clorhídrico al 1,8 % y la mezcla se calentó hasta que se consiguió una viscosidad de 30 centistokes. Se elevó el pH a 7,0 con una solución al 32 % de hidróxido sódico y se extrajeron por destilación en vacío 1.780 partes de destilado. Se añadieron entonces 2.090 partes de alcohol furfurílico y se reajustó el pH a 5,9 - 6,1 con una solución al 11 % de ácido clorhídrico.

25.

30.

Finalmente, se agitaron en el conjunto 36 partes de gamma-aminopropiltriétoxissilano y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El producto resultante es referi-



do de aquí en adelante como "Resina A".

5. En un recipiente separado, se mezclaron 7.265 partes de fenol al 100 % y 100 partes de ácido sulfúrico al 98 %, calentándose a 100°C. Se cargaron entonces lentamente, en un período de 1,5 horas, 2.635 partes de solución de formaldehído al 44 %, a una velocidad tal como para mantener la reacción exotérmica bajo control. La temperatura se mantuvo entonces en 100°C durante 1 hora más en condiciones de reflujo. Se llevó a cabo luego la destilación a presión atmosférica
10. hasta que el contenido de la caldera alcanzó una temperatura de 150°C. Se añadieron 400 partes de metanol y los reactivos se enfriaron a 100°C. Por último, se añadieron lentamente 1.000 partes de ácido sulfúrico al 98 % y 1.000 partes de ácido fosfórico (densidad relativa 1,75) y se descargó la mezcla ácida de novolaca resultante. El producto resultante es
15. referido de aquí en adelante como "Resina B".

20. Se revestieron 3.000 partes de arena Redhill F mediante mezclado en un mezclador de gran potencia convencional con 90 partes de "Resina A" y se cargaron entonces en un recipiente de almacenamiento de un aparato de soplado de machos, como se describe en la especificación de patente No. 1.133.255. Se revistieron similarmente otras 3.000 partes de arena Redhill F con 90 partes de "Resina B" y se colocaron en un segundo recipiente de almacenamiento del mismo aparato.

25. El aparato se ajustó para liberar iguales cantidades de las dos arenas revestidas en una cámara común de mezclado y de aquí en una caja de machos a temperatura ambiente, produciéndose entonces una serie de machos de ensayo. Se desg
30. moldearon los machos de la caja de machos después de 30 segundos y se determinaron sus resistencias a la compresión en in-

374262

50



intervalos después del desmoldeo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

5.	<u>Tiempo a temperatura ambiente después del desmoldeo de la caja de machos.</u>	<u>Resistencia a la compresión (Kg/cm<sup>2</sup>).</u>
	1 minuto	1,8
	1 hora	28,7
	16 horas	39,9

10. A modo de comparación, estos resultados pueden contrastarse con los obtenidos a partir de las composiciones de resina de urea-formaldehído descritas en la solicitud copendiente No. 1331/68, en las cuales la mitad de arena que comprendía el catalizador ácido no contenía resina de novolaca. En este caso, el tiempo de desmoldeo fué de 2 minutos y la resistencia a la compresión máxima, que se consiguió después de 1 hora a 25°C, fué de 22,4 kg/cm<sup>2</sup>.

20. En general, se ha encontrado que mientras el tiempo de desmoldeo puede reducirse disminuyendo el pH del sistema mezclado, por ejemplo, incrementando la resistencia ó cantidad de ácido empleado en la porción de arena ácida, se produce invariablemente una reducción consecuente en la resistencia del macho producido. Así cuando el tiempo de desmoldeo de la composición empleada en el ejemplo comparativo anterior se redujo a 30 segundos, la resistencia a la compresión fué incluso más inferior.

25. Con el fin de proporcionar una ilustración adicional de los resultados más pobres obtenidos cuando se omite la resina novolaca, se produjeron por el método descrito anteriormente unos machos empleando iguales cantidades de una arena

30.

374262



5. revestida con  $3\frac{3}{4}$  % de "Resina A" y una arena revestida con 15/16 de 1 % de una mezcla de iguales partes de ácido sulfúrico al 98 % y ácido fosfórico (densidad relativa 1,5). Los machos pudieron desmoldearse de la caja de machos en 30 segundos pero desarrollaron una resistencia a la compresión media de solamente  $12,4 \text{ kg/cm}^2$  tras reposo durante 1 hora a temperatura ambiente.

EJEMPLO 2.

10. Este ejemplo ilustra el uso de una resina de resorcinol-formaldehído como el componente de novolaca junto con "Resina A" del ejemplo 1 como el componente metilolado.

15. En una caldera de resina encamisada, se cargaron 134 partes de una fracción de destilado de alquitrán de carbón comercial que contenía 80 % de resorcinol, 10 % de catecol y 10 % de otros fenoles, 110 partes de escamas de resorcinol y 21 partes de solución de formaldehído al 44 % y se ajustó a un pH de 3,4 - 3,6 con ácido fórmico al 90 %. Los reactantes se calentaron entonces cuidadosamente en condiciones de reflujo a 100°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 3 horas. La resina así formada se deshidrató entonces en vacío a 60°C hasta un 80°C en sólidos, denominándose de aquí en adelante como "Resina C".

20. Se mezclaron luego 100 partes de "Resina C" con 50 partes de ácido sulfúrico al 98 % y 50 partes de ácido p-toluenosulfónico y se emplearon 15,4 partes de la mezcla así producida para revestir 1.000 partes de arena Redhill F.

25. Se revistieron a continuación por separado otras 1.000 partes de arena Redhill F, con 24,6 partes de "Resina A" del ejemplo 1.

30. Las dos arenas revestidas se emplearon entonces por

374262



el método descrito en el ejemplo 1 para producir machos de ensayo, los cuales se desmoldearon de la caja de machos después de 30 segundos y se ensayaron en intervalos para dar los siguientes resultados:

5.

<u>Tiempo después del soplado antes del ensayo.</u>	<u>Resistencia a la compresión, ( kg/cm<sup>2</sup> )</u>
1 minuto	1,2
1 hora	24,5
16 horas	22,4

10.

EJEMPLO 3.

Este ejemplo ilustra el uso de un resol de fenol-formaldehído como el compuesto metilolado con una novolaca de fenol-formaldehído de elevada orientación en orto como el componente de novolaca.

Se calentaron cuidadosamente a 75°C en condiciones de reflujo, empleando vacío para controlar la reacción, 4.065 partes de fenol al 100 %, 5.884 partes de solución de formaldehído al 44 % y 51 partes de hidróxido de magnesio. Después de mantener la mezcla de reacción a una temperatura de 75°C durante 35 minutos, la resina así formada se concentró por destilación en vacío a un contenido en sólidos del 80 % y se calentó entonces adicionalmente a 75°C hasta que oscureciera una muestra por dilución con 3,5 veces su peso en agua a 21°C. El producto resultante es denominado de aquí en adelante como "Resina D".

Se preparó por separado una resina novolaca de alta orientación en orto, mediante reacción de fenol y solución de formaldehído al 44 % en una relación de 1:0,66 en presencia de

30.



0,75 % de borato de zinc y deshidratación del producto por destilación a presión atmosférica hasta que la temperatura había ascendido a 155°C. La resina se mantuvo entonces a esta temperatura hasta que el punto de fusión había aumentado a 53°C. Este producto se mezcló mientras se fundía con 50 % de su peso de ácido sulfúrico al 98 %.

Se mezcló la "Resina D" con arena Redhill F, en una cantidad de 1,6 % del peso de la arena y la mezcla de resina de novolaca y ácido se utilizó para revestir una segunda cantidad de arena Redhill F en una cantidad de 2,4 % del peso de la arena. Las arenas revestidas se emplearon entonces para producir machos por el método descrito en el ejemplo 1, excepto que el tiempo de desmoldeo resultó ser considerablemente más largo y se produjeron machos de resistencia más inferior. Sin embargo, los machos se encontraban libres de nitrógeno y resultaron de utilidad en los casos en los que esta propiedad es de importancia.

N O T A

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 5 de diciembre de 1968, nº 57913/68, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la producción de un molde ó macho de fundición; caracte-

374262 50



terizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la producción de un molde ó macho de fundición, caracterizado porque comprende revestir una primera porción de material refractario granular con un producto metilolado; revestir una segunda porción de material refractario granular con una mezcla de una suspensión ó solución de una resina fenólica de novolaca y un material ácido; mezclar rápidamente las dos porciones de material refractario revestido; y descargar sustancialmente, de forma inmediata, la mezcla refractaria en una caja de machos ó molde.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto metilolado es un co-condensado de urea con formaldehído y alcohol furfurílico.
15. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto metilolado es un resol de fenol-formaldehído.
20. 4.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material refractario granular es arena de sílice.
25. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de novolaca es una resina elegida entre una resina de fenol-formaldehído y una resina de resorcinol/formaldehído.
30. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material ácido se elige entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico y una mezcla de los mismos.
- 7.- Procedimiento para la producción de un molde ó macho de fundición; tal y como queda sustancialmente descrito



3742620

en la presente Memoria.

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

Madrid, 5 DIC. 1969

THE BORDEN CHEMICAL COMPANY (UK) LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO  
Firmados F. Hernández Ruiz