

407480

10



P.- 52.203

Case No 7028

Int. Cl.: B41M

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 7-5-75
para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

en ESPAÑA

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED

entidad canadiense

establecida en Sarnia, Ontario, Canadá

por: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PAPEL REVESTIDO"

(Clase Internacional B411)

7.11.72

- 1 -

407480



La presente invención se refiere a composiciones que contienen fibra aglutinadas con látex. Más en particular, se refiere a papeles revestidos perfeccionados adecuados para fines de impresión.

5 La manufactura de papeles revestidos adecuados para impresión se ha venido practicando desde hace mucho. Sin embargo, los cambios en la industria de la impresión han tenido como resultado modificaciones en los requisitos de propiedades de tal papel; es típico
10 de tales cambios el advenimiento de la impresión offset en rollo continuo. En el papel revestido destinado a tal uso se buscan muchas propiedades que están en conflicto unas con otras, por ejemplo buena adherencia del revestimiento a las fibras (particularmente con la velocidad
15 aumentada de impresión en el procedimiento de offset en rollo continuo), buena receptividad a la tinta, pero una porosidad suficiente tal que permita que el papel impreso sea secado rápidamente sin formación de ampollas.

Un objeto de la presente invención es
20 proporcionar una composición de látex para preparar un revestimiento mejorado para papel. Otro objeto es proporcionar un papel revestido que tiene en combinación una porosidad buena, para permitir secado rápido sin formación de ampollas, y buena resistencia al "levantamiento"
25 (tendencia al arranque de partículas) durante la opera-

407480



ción de impresión. El término "levantamiento" será descrito aquí más adelante.

Se ha hallado ahora que se pueden preparar composiciones perfeccionadas para revestimiento de papel a partir de una composición de látex que comprende una mezcla de: (A) 10-40 partes, basado en el peso en seco, de un látex acuoso de un copolímero preparado a partir de una mezcla monómera que comprende (1) 30-15% en peso de una diolefina conjugada acíclica monómera, (2) 70-85% en peso de un monómero copolimerizable con insaturación monocolefínica, exento de estructuras carbonilo, y (3) 0-10% en peso de un ácido carboxílico olefínico insaturación olefínica; (B) 90-60 partes, basado en el peso en seco, de un látex acuoso de un copolímero preparado a partir de una mezcla monómera que comprende (1) 0,1-5% en peso de un ácido carboxílico con insaturación olefínica, (2) 0,1-5% en peso de un compuesto carbonílico con insaturación olefínica, (3) 90-99,8% en peso de monómeros compuestos por 60-30 partes de una diolefina conjugada acíclica monómera y 40-70 partes de un monómero copolimerizable con insaturación monocolefínica, exento de estructuras carbonilo.

La invención proporciona también un papel revestido mejorado, siempre que haya sido preparado a partir de la mezcla de látex aquí definida.

407480



LATEX A

La diolefina conjugada monómera usada para preparar el copolímero del látex A es un dieno acíclico que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, tal como

5 un butadieno-1,3, por ejemplo butadieno-1,3, isopreno, cloropreno y 2,3-dimetilbutadieno-1,3, de los que se prefiere el butadieno-1,3. El compuesto copolimeriza-

10 ble con insaturación monocolefínica, exento de estructuras carbonilo, puede ser un compuesto alquenilaromático, tal como estireno monómero o un estireno monómero sustituido, por ejemplo alfa-metil-estireno y alfa-

15 -cloroestireno, y vinil-tolueno, siendo el estireno un compuesto copolimerizable particularmente útil. Los beneficios que se han de hallar dentro del presente concepto requieren que el copolímero del látex A contenga

20 30-15, y preferiblemente 25-20, partes en peso de diolefina polimerizada, y, correspondientemente, 70-85, y preferiblemente 75-80, partes en peso de monómero exento

de carbonilo; es decir, el copolímero del látex A ha de ser de naturaleza resinosa, pero comprender una cantidad de resto dieno, que normalmente forma polímeros elásticos, suficiente para proporcionar un equilibrio de propiedades. En una realización preferida, el copolímero

25 del látex A comprende además unidades de un ácido carbo-

407480



xílico con insaturación olefinica, como comonomero, en cantidad de hasta 10% en peso del copolimero, usualmente de 1 a 5% en peso. Entre los ácidos carboxílicos monómeros adecuados se incluyen el ácido acrílico, ácido etacrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido cinnámico y mezclas de ellos. Cuando están presentes las unidades de ácido carboxílico monómero con insaturación etilénica, reemplazan a una cantidad análoga del monómero exento de estructura carbonílica.

10

LATEX B

En cuanto al látex B, la diolefina conjugada, el monómero copolimerizable con insaturación monoolefínica, exento de estructuras carbonilo, y el ácido monómero con insaturación etilénica, usados para preparar dicho látex B, son, cada uno, según se ha definido antes para el látex A.

El compuesto carbonílico con insaturación olefínica del copolímero del látex B es un monómero que tiene un grupo olefínico y un grupo carbonilo, representado por la fórmula general: $H(R_1)C = C(R_2) - C(R_3) = O$, donde R_1 es hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1-6 átomos de carbono, y R_2 y R_3 son átomos de hidrógeno o radicales alcoholo $C_1 - C_2$. Entre los ejemplos repre-

407480



representativos de compuestos carbonílicos que pueden ser usados en la invención están la acroleína, α -metil-acroleína, β -metil-acroleína, β -fenil-acroleína, metil-vinil-cetona, así como otras alcohol-vinil-cetonas, y mezclas de ellas. La acroleína es el compuesto carbonílico preferido.

El copolímero del látex B usado según la presente invención consiste en al menos cuatro unidades monómeras. Los dos primeros monómeros, diolefina conjugada acíclica y monómero copolimerizable con insaturación monoolefínica, exento de carbonilo, constituyen la parte principal del polímero, es decir, 90-99,8 partes por 100 partes en peso de polímero. La proporción de estas dos unidades monómeras puede variar, pero el monómero exento de carbonilo debe estar presente en cantidad de al menos 40 partes por 100 partes en peso de polímero, para el uso en la presente invención. Los otros dos monómeros del copolímero del látex B, compuesto de ácido carboxílico y compuesto carbonílico, constituyen una pequeña parte del polímero, es decir, un total de 0,2-10 partes por 100 partes en peso de polímero, y preferiblemente no más de 6 partes. La cantidad de ácido carboxílico monómero puede variar entre aproximadamente 0,1 y 5% en peso del monómero total, pero preferiblemente está comprendida entre 1 y 5%, más preferi-

407480

10 NOV. 1972



blemente entre 1 y 3, particularmente cuando el látex ha de ser usado en revestimientos de papel que contienen almidón. El compuesto carbonílico insaturado puede ser empleado en cantidad de 0,1 a 5% en peso del monómero total, aunque se prefieren de 1 a 5 partes, más preferiblemente de 1 a 3. La proporción entre ácido carboxílico monómero y monómero carbonílico puede variar entre amplios límites, pero se prefiere mantenerla dentro del intervalo de 3:1 a 1:3, en base al peso.

10 La reacción de polimerización para preparar cada uno de los látex A y B se efectúa en un sistema en emulsión acuosa, empleando un iniciador de radicales libres tal como peróxido de hidrógeno, un metal alcalino o persulfato amónico, azobisisobutironitrilo, o
15 un par iniciador redox que comprende un compuesto reductor y un peróxido orgánico, como es bien sabido en la técnica de la polimerización. Usualmente se emplea en la polimerización una fracción de parte, por 100 partes de monómeros, de un regulador del peso molecular, tal
20 como un alcohol mercaptano que contenga 8-22 átomos de C, o una mezcla de tales mercaptanos. La polimerización se efectúa en un medio acuoso ácido, usando uno o más emulsificantes sintéticos capaces de mantener la polimerización en un medio acuoso ácido, y capaces de mantener
25 una dispersión estable del copolímero en medios

407480



tanto ácidos como alcalinos; tales emulsificantes son conocidos en la técnica, y entre ellos se incluyen diversos alcohol- y alcoholaril-sulfonatos y polietersulfatos; la cantidad de emulsificante puede variar, pero
5 usualmente es aproximadamente de 1 a 3 partes por 100 partes de monómeros. Una vez incorporado el monómero ácido como parte del copolímero, la emulsión de látex resultante puede ser convertida a pH alcalino. El total de los ingredientes usados en la polimerización en
10 emulsión puede ser añadido antes de que se inicie la reacción, o una parte puede ser introducida como incrementos durante la reacción. Se prefiere cargar inicialmente una porción de la mezcla monómera y una porción de la fase acuosa, y añadir luego el resto de estos in-
15 gredientes, tras haber sido iniciada la polimerización.

La temperatura de polimerización puede variar, como es sabido en la técnica de la polimerización en emulsión, pero preferiblemente es de 10 a 80°C. La polimerización se efectúa usualmente hasta un alto gra-
20 do de conversión de monómeros a polímero, pero también puede ser conveniente detener la reacción cuando se haya alcanzado 40-65% de sólidos del látex, y eliminar luego el exceso de monómero. Para la mayoría de los usos, el pH de cada látex es ajustado tras la polimerización,
25 desde ácido, por ejemplo un pH de 2-6, a alcalino, por

407480



ejemplo un pH de aproximadamente 7-11.

Para preparar la mezcla de los látex A y B según la invención, la proporción relativa debe ser escogida de manera que la mezcla contenga respectivamente 10-40 partes de peso en seco de látex A y 90-60 partes de peso en seco de látex B. Se obtienen mejoras particularmente deseables cuando los látex son mezclados de manera que den proporciones en peso de 15-25 a 85-75 de los pesos en seco de los látex A y B, respectivamente. En la práctica usual, los látex serán combinados primero y luego elaborados como para un solo látex.

La mezcla de látex así preparada puede ser combinada con fibras, por ejemplo fibras celulósicas, amianto, fibra de vidrio, por cualquiera de los métodos usuales, dando forma si es necesario, y secando y curando. Son particularmente útiles para preparar composiciones para la producción de papel revestido. Estas composiciones son pastas acuosas que contienen entre 30 y 70% en peso de materiales no volátiles tales como cargas, adhesivos de almidón, adhesivos de proteínas tales como caseína y proteína de semilla de soja aislada, polímeros, dispersantes, tampones y antiespumantes. La técnica de elaboración, maquinaria y procedimientos de revestimientos de papel están descritos en "Pigmented Coating Processes for Paper and Board" (Procedimientos de revestimiento pigmentado para papel y cartón), Serie de monografías TAPPI nº 28 (1964).

12.12.72

407480

10



La carga se elige de entre una o más de las cargas usuales, tales como arcillas finamente divididas, sulfo-aluminato cálcico, carbonato cálcico, alúmina, sílice, óxido de titanio, óxido de cinc y colorantes, y se usa en cantidades de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 20 partes por parte de peso en seco de sólidos sin elaborar en el látex, y formando preferiblemente al menos el 60% en peso del material no volátil total. Se usa un adhesivo adecuado, por ejemplo almidón, en cantidad de 3 a 30 partes, basado en el peso en seco, por 100 partes de carga. En vez o además de almidón se pueden usar proteínas tales como caseína y proteína de soja. Se usa preferiblemente un almidón con vertido enzimáticamente.

Las composiciones de la presente invención muestran un excelente poder de aglutinación, y comunican una porosidad mejorada a los revestimientos, proporcionando así una combinación de propiedades muy buscada. Si la resistencia preocupa menos, o se obtiene una resistencia mayor que la que se necesita, se puede reducir la cantidad de látex en la composición de revestimiento, característica que es valiosa en el papel para impresión en offset en rollo continuo. La porosidad mejorada permite un secado más rápido del papel revestido, sin que se presente formación de ampollas.

407480

10



En la presente memoria descriptiva, cuando se alude a los siguientes ensayos de la técnica del papel revestido, fueron efectuados como sigue:

Resistencia de los papeles revestidos al levantamiento
5 (arrenque de partículas)

Este ensayo es una medida de la adhesión del revestimiento al papel, e indica la velocidad máxima a que puede ser imprimido el papel sin romper la superficie revestida. Una hoja de papel calandrado, acondicionada durante al menos 4 horas a 21°C y humedad relativa del 50%, es imprimida con una tinta de pegajosidad conocida (I.P.I. nº 5), bajo presión conocida (35 kg/cm²), a diferentes velocidades, en un medidor I.G.T. (Instituut voor Grafische Techniek, Amsterdam, 10 Holanda) de aptitud para impresión. La velocidad a que tiene lugar por primera vez un levantamiento es el valor de la resistencia al levantamiento.

Capacidad de absorción de tinta en papeles revestidos

Este ensayo proporciona una medida de la 20 cantidad de tinta que es absorbida por el papel revestido. Se usa un medidor de prueba fotoeléctrico para medir el brillo del papel revestido, antes y después de entintar con una tinta normal aplicada de manera bien conocida en la técnica. La capacidad de absorción de 25 tinta se expresa como tanto por ciento de pérdida de

40748010



brillo.

Resistencia de los papeles revestidos al frotamiento en húmedo

Este ensayo mide la cantidad de revesti-
5 miento que es eliminada por cepillado en húmedo del pa-
pel revestido. Se usa en este ensayo un aparato de abra-
sión Taber modelo 503, provisto de un retenedor de mues-
tra rebordeado, y con un cepillo de pelo de tejón en
vez de la rueda abrasiva. Un trozo de papel revestido,
10 humedecido con 10 ml de agua, es cepillado durante un
periodo fijo de tiempo (por ejemplo 100 revoluciones).
Se recoge el agua y luego se mide su transmisión de luz
y se compara con la del agua de referencia. La resisten-
cia al frotamiento en húmedo se expresa como tanto por
15 ciento de transmisión de la luz.

Porosidad Gurley

La descripción de este ensayo se halla en
el método de ensayo TAPPI T-460, que fué modificado tal
como se usó aquí, en el sentido de que se usó un volumen
20 de aire más pequeño (10 cc), ya que se dispuso de un mé-
todo alternativo de medida del intervalo de tiempo con
suficiente exactitud.

Brillo

Determinado según el método de ensayo
25 TAPPI T480TS-65.

407480



Se proporciona una ilustración de la invención mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I

5 Se preparó un cierto número de mezclas de látex mezclando dos látex, A y B, en proporciones en peso en seco de 10/90, 20/80, 30/70 y 40/60, respectivamente. Los látex individuales fueron identificados por las siguientes características:

10

Látex A

- | | |
|--|---------------|
| - composición polímera: butadieno | 20,5% en peso |
| estireno | 77 |
| ácido itacónico | 2,5 |
| 15 - sólidos del látex, % en peso | 51 |
| - tipo de emulsificante: aniónico, sintético (ácido graso sulfonado) | |
| - pH | 8,8 |

Látex B

- | | |
|--------------------------------------|-------------|
| 20 - composición polímera: butadieno | 52% en peso |
| estireno | 45 |
| ácido acrílico | 0,5 |
| ácido itacónico | 1,0 |
| acroleína | 1,5 |

407480



- sólidos del látex, % en peso 49,6
- tipo de emulsificante: aniónico, sintético (éster sulfosuccinato)
- pH 7,5

5 Con cada una de las anteriores mezclas de látex se preparó una composición de revestimiento de papel, hasta unos sólidos totales del 60% en peso, a partir de la siguiente formulación:

	<u>Partes en peso</u>
10 Caolín de calidad para revestimiento de papel	85
Carbonato cálcico precipitado	15
Almidón oxidado	5
15 Látex	12

20 El pH de cada composición de revestimiento fué ajustado a 8,8, y se halló que cada uno tenía propiedades reológicas satisfactorias cuando fué ensayado en un reómetro Hercules "Hi-Shear". Con cada composición de revestimiento se preparó un papel revestido, aplicando la composición a un substrato de papel sin revestir, hasta un peso de revestimiento de 1,8 kg por resma, mediante un modelo de laboratorio de dispositivo de

25 revestimiento. Tras secar, el papel revestido fué some-

407480



1972

tido a ensayo, cuyos resultados se muestran en la
tabla I.

También se preparó y sometió a ensayo un
papel revestido con un látex del comercio para revesti-
5 miento de papel, como control, Este látex tenía las
siguientes propiedades:

Tipo de polímero - copolímero de butadieno/es-
tireno carboxilado (60% de
estireno)

Sólidos del látex - 50%

10 pH - 9,0

Los resultados del experimento muestran que la
composición de revestimiento de la invención proporcio-
na un papel revestido superior al preparado con el lá-
tex de control. Se obtiene la porosidad perfeccionada
15 al tiempo que se conserva un nivel aceptablemente bueno
de resistencia al "levantamiento", mientras que el con-
trol, aunque tenía un nivel bueno de resistencia al le-
vantamiento, tenía un valor malo de porosidad Gurley.

7.11.72

407480

TABLA I

Proporción	Experimental				Control
	10/90	20/80	30/70	40/60	
Resistencia al levantamiento, m/min	60	60	53	52	59
Capacidad de absorción de tinta, % de pérdida	19,7	22,1	21,5	20,3	18,4
Resistencia al frotamiento en húmedo, %	97,5	98,0	96,0	96,5	96,0
Porosidad Gurley, tiempo (segundos) para que pasen 10 cc de aire	341	302	298	299	465
Brillo, %	61,2	62,9	62,8	64,3	59,0

EJEMPLO II

Se preparó otro látex similar al látex B del Ejemplo I, pero siendo 43/54 la proporción butadieno/estireno. Se mezclaron 80 partes (basado en el peso en seco) de este látex con 20 partes (basado en el peso en seco) del látex A del Ejemplo I, y se elaboró de la misma manera. Este compuesto de revestimiento y el compuesto de control del Ejemplo I fueron aplicados a un substrato de papel, con un peso de revestimiento de 3,6 kg por resma. Los dos papeles revestidos fueron secados y sometidos

25

407480



a ensayo como en el Ejemplo I. Los resultados se muestran en la Tabla II, y señalan claramente la superioridad de la composición de látex de la presente invención.

5

TABLA II

<u>Ensayo</u>	<u>Experimental</u>	<u>Control</u>
Resistencia al levantamiento, m/min	96	78
Capacidad de absorción de tinta, % de pérdida	18,8	13,9
Resistencia al frotamiento en húmedo, %	93,0	93,0
Porosidad Gurley, segundos	580	931
Brillo, %	58,5	57,0

15

EJEMPLO III

Se preparó otro látex similar al látex B del Ejemplo I, pero prescindiendo de la acroleína de la receta de polimerización. Se prepararon dos composiciones de revestimiento de papel según la formulación dada en el Ejemplo I, utilizando un revestimiento la mezola de látex en proporción 20/80, según el Ejemplo I, mientras que el otro revestimiento utilizaba una mezola de

25

7.11.72

407480



1972

látex de 20 partes de látex A, descrito en el Ejemplo I,
 y 80 partes del presente látex exento de acroleína. Ca-
 da una de estas composiciones de revestimiento fué apli-
 cada a papel, con un peso de revestimiento de 4,5 kg por
 5 resma, y los papeles fueron luego secados y sometidos a
 ensayo como antes. Los resultados, según se registran
 en la Tabla III, muestran claramente las mejores propie-
 dades obtenidas cuando la acroleína polimerizada forma
 parte de la estructura molecular del polímero del látex
 10 B, particularmente en cuanto a resistencia al levanta-
 miento y porosidad.

TABLA III

15	<u>Ensayo</u>	<u>Polímero que con tiene acroleína no presente en el látex</u>	<u>Polímero que contiene acro- leína presente en el látex</u>
	Resistencia al levantamien- to, m/min	118	130
	Capacidad de absorción de tinta, % de pérdida	13,5	18,1
20	Resistencia al frotamiento en húmedo, %	87,0	98,5
	Porosidad Gurley, segundos	618	478
	Brillo, %	79,9	78,1

25

7.11.72

407480 10



EJEMPLO IV

Se preparó un papel revestido usando una mezcla de látex 20/80 similar a la del Ejemplo I, salvo en que el látex A del presente ejemplo fué preparado sin usar ácido carboxílico insaturado monómero. El peso de revestimiento fué 4,5 kg por resma en el presente ejemplo. Las propiedades del papel revestido fueron comparadas con las obtenidas usando un control como en el Ejemplo I, aplicado también a 4,5 kg por resma.

TABLA IV

<u>Ensayo</u>	<u>Control</u>	<u>Invencción</u>
15 Resistencia al levantamiento, m/min	102	109
Capacidad de absorción de tinta, % de pérdida	12,3	16,0
Resistencia al frotamiento en húmedo, %	95,5	95,0
20 Porosidad Gurley, segundos	850	397
Brillo, %	75,1	77,2

Estos resultados demuestran las propiedades mejoradas obtenidas mediante la presente invención.

407480 19



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 3 de Diciembre de 1971, bajo el N^o 204.762, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 10 1^a.- Procedimiento para producir un papel revestido que comprende preparar una composición de látex que comprende una mezcla de: (A) 10-40 partes, basado en el peso en seco, de un látex acuoso de un copolímero preparado a partir de una mezcla monómera que comprende (1) 30-15% en
- 15 peso de una diolefina conjugada acíclica monómera, (2) 70-85% en peso de un monómero copolimerizable con insaturación monoclefínica, exento de estructuras carbonilo, y (3) 0-10% en peso de un ácido carboxílico con insaturación olefínica,
- 20 (B) 90-60 partes, basado en el peso en seco, de un látex acuoso de un copolímero preparado a partir de una mezcla mo-

12.12.72

pej



nómera que comprende (1) 0,1-5% en peso de un ácido carboxílico con insaturación olefínica, (2) 0,1-5% en peso de un compuesto carbonílico con insaturación olefínica que está definido por la fórmula general $H(R_1)C = C(R_2) - C(R_3) = O$, donde R_1 es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado C_{1-6} , y R_2 y R_3 son átomos de hidrógeno o radicales alcohilo C_{1-2} , (3) 90-99,8% en peso de monómeros compuestos por 60-30 partes de una diolefina conjugada acíclica monómera y 40-70 partes de un monómero copolimerizable con insaturación monocolefínica, exento de estructuras carbonilo; ajustar su pH a 7-11, elaborar el látex con 1-20 partes en peso de carga por parte de látex (peso en seco) y 3-30 partes en peso de un adhesivo por 100 partes en peso de dicha carga, de manera que la carga constituya al menos el 60% en peso del material no volátil total en la composición de látex, extender la composición de látex elaborado sobre un substrato de papel, y secar el papel revestido.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la diolefina conjugada acíclica monómera, siempre que sea mencionada, es butadieno-1,3, y el monómero copolimerizable con insaturación monocolefínica, exento de estructuras carbonilo, siempre que sea mencionado, es un compuesto alquenilaromático.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,

407480

25



en el que el compuesto alquenilaromático es un estireno.

5 4^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, en el que la proporción de monómero de ácido carboxílico a monómero carbonílico utilizada para preparar el látex (B) está dentro del margen de 3:1 a 1:3 sobre una base de peso.

10 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, en el que el compuesto carbonílico con insaturación olefínica es acroleína, y el ácido carboxílico con insaturación olefínica, siempre que sea mencionado, se elige de entre los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico y cinámico, y mezclas de ellos.

15 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 4^a y 5^a, en el que la mezcla monómera de (A) comprende (1) 25-20% en peso de dicha diolefina monómera, (2) 75-80% en peso de dicho monómero exento de estructura carbonilo, y (3) 1-5% en peso de dicho ácido carboxílico.

20 7^a.- Procedimiento para producir un papel revestido.

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

25

23-4+75

Handwritten signature or initials.

25 ABR 1975

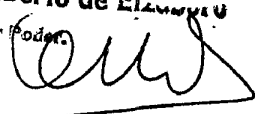
407480

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

Madrid, 25 ABR. 1975

P.A.

5

Alberto de Cárdenas
Por Poder


23-4-75
jui

