



208J

Nº. 407.799

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165, 6202 WIESBADEN-BIEBRICH

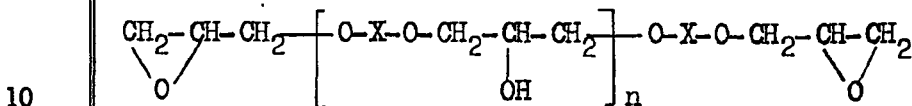
Alemania.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA
DE UN ESTRATIFICADO".

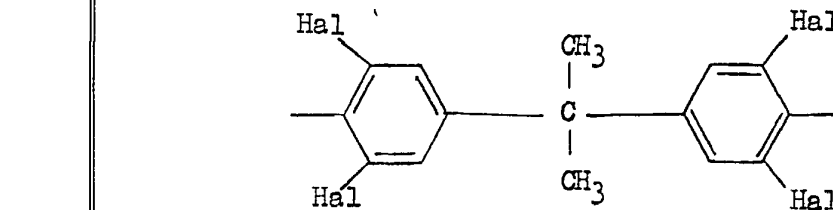
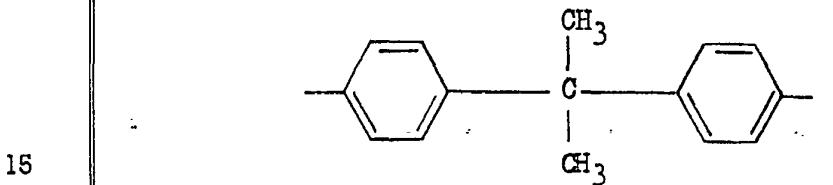
Prioridad: Patente Alemana P 21 52 364.8 del 21.10.71



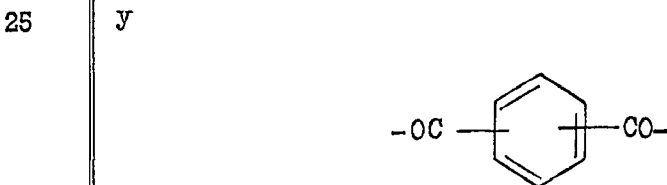
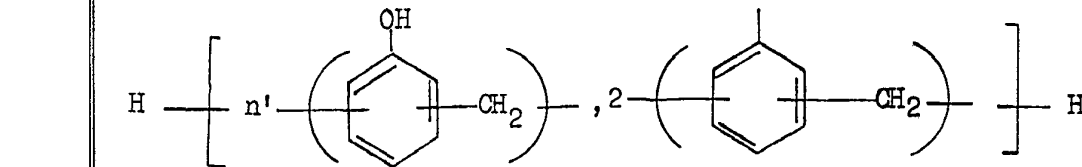
1 Esta invención se refiere a un procedimiento para
 la manufactura de un estratificado que comprende un filme a
 base de poliéster provisto, por lo menos sobre una de sus
 caras, de una capa cubriente en forma de filme de una polia-
 5 mida, poliamida-imida o poli-imida aromáticas y entre el fil-
 me de base y la capa cubriente una capa intermedia del pro-
 ducto de reacción de por lo menos un poli-isocianato aromá-
 tico con por lo menos una resina epóxida de fórmula general:



donde X es por lo menos un radical de fórmula:



(Hal = Br o Cl)



n es un número entero igual o mayor de 10 y n' es un número



1 de 2 a 8.

ESTRATIFICADO PLASTICO

Esta invención se refiere a un estratificado plástico.

5 Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, dieléctricas y térmicas y también debido a su precio de coste relativamente favorable, los filmes de poliéster, especialmente los filmes estirados, de preferencia los de tereftalato de polietileno, se emplean en la actualidad en gran escala en la industria, por ejemplo en el campo eléctrico, especialmente en el aislamiento de motores, aislamiento de cables y como material de base para los circuitos impresos flexibles. Sin embargo, diversas aplicaciones en este campo no pueden ser satisfechas con los filmes de poliéster conocidos debido a que su resistencia al calor y/o su resistencia a la combustión son demasiado bajas. Frecuentemente, es en las aplicaciones técnicas más recientes, y no menos en las relacionadas con los progresos en aviación moderna, viajes espaciales y tecnología de armamentos, en las que las propiedades de los filmes de poliéster ya no cumplen los requisitos relativos a la resistencia al calor y/o la resistencia a la combustión.

20 La demanda principal a la que no se responde es la resistencia al calor continuado, por ejemplo en la tendencia hacia motores e instrumentos de gran comportamiento, en la mayoría de los casos asociada con el deseo de una reducción del tamaño.

25 Otro inconveniente importante se encuentra en las propiedades de inflamabilidad y transmisión de la llama de los filmes. Aunque éstas se consideran todavía adecuadas pa-

30



1 ra algunas aplicaciones, están convirtiéndose en poco satis-
factorias debido a la necesidad generalmente creciente de
seguridad en ciertas aplicaciones, por ejemplo en el campo
de unidades de construcción.

5 Según el ensayo normalizado alemán VDE 0304, por
ejemplo, los filmes de tereftalato de polietileno son cla-
sificados en la categoría térmica B' en lo que se refiere a
su resistencia al calor continuado. De acuerdo con la defi-
nición, esto significa que el filme puede ser calentado du-
10 rante 25.000 horas a temperaturas comprendidas entre 130 y
154°C sin pérdida de propiedades importantes en el uso eléc-
trico o mecánico. El límite de tiempo-temperatura del fil-
me de poli(tereftalato de etileno) con frecuencia está de-
terminado esencialmente por fenómenos de fragilidad, es de-
15 cir por pérdida de propiedades mecánicas.

En la práctica, este límite de tiempo-temperatura
para los filmes de poli(tereftalato de etileno) se expresa
refiriéndolo a temperaturas de hasta 150°C. Lo que en la
actualidad se exige, sobre todo como resultado del progreso
20 en la tecnología, son materiales de las siguientes catego-
rías térmicas superiores F y H, cuyos límites correspondien-
tes de tiempo-temperatura están especificados en 155° y
180°C como mínimo, respectivamente.

25 No han faltado intentos para conseguir materiales
de mayor resistencia al calor y/o resistencia a la combus-
tión, como las poseídas, por ejemplo, por los filmes de po-
litetrafluoretileno que, sin embargo, son muy caros y de ma-
nufactura relativamrnte difícil y que, para muchos usos fi-
nales, presentan una resistencia dieléctrica inadecuada y
30 ejercen un efecto corrosivo por exposición a un calor exce-

16 ABR 1968



1 sivo.

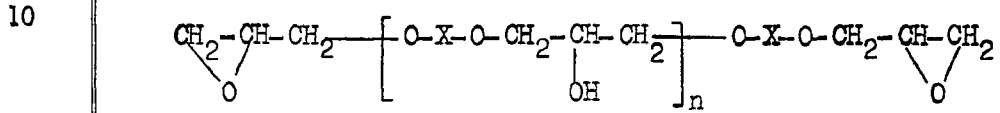
5 También es sabido, por "Kunststoffe", volumen 58,
1968, nº 12, pág. 945, que la resistencia al calor continua-
do de los filmes de poli(tereftalato de etileno) puede ser
5 mejorada hasta la norma de categoría térmica F si el filme
es estratificado sobre un vellón de una poliamida especial
resistente al calor. Las excelentes propiedades mecánicas
de estas capas de vellón evidentemente se manifiestan toda-
vía adecuadamente en el estratificado; esto también es co-
10 rroborado, por ejemplo, por el hecho de que los estratifi-
cados más gruesos están frecuentemente reforzados de forma
adicional con un tejido de fibra de vidrio. Sin embargo, el
material presenta graves inconvenientes que restringen con-
siderablemente su uso. Por ejemplo, la resistencia dieléctri-
15 ca es reducida por el componente poroso que constituye el
vellón. Además, cuando se utilizan estos materiales en moto-
res totalmente cerrados con circulación de refrigerante, la
fiabilidad de operación se reduce considerablemente ya que,
20 como resultado de que el material aislante está siendo cons-
tantemente humedecido, el refrigerante puede contaminarse
con fibras o partículas fibrosas que son desprendidas o ro-
tas y como resultado de ello las válvulas pueden estropear-
se o bloquearse. Las superficies fibrosas de estos materia-
25 les interfieren además con su uso como material de base en
los circuitos impresos flexibles o como cintas para cables.

30 Entonces surge el problema de, en primer lugar, me-
jorar la resistencia al calor y/o la resistencia a la llama
de un filme de poliéster y, en segundo lugar, evitar los in-
convenientes de los materiales antes descritos, haciendo con

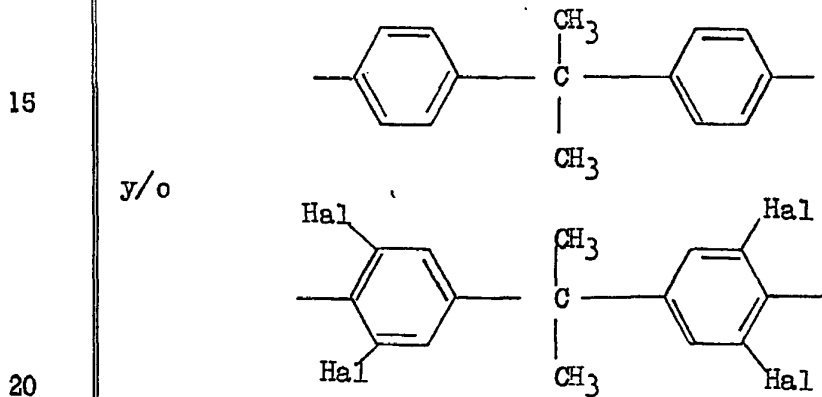
16. ABR 1954

1 ello que el material sea universalmente aplicable.

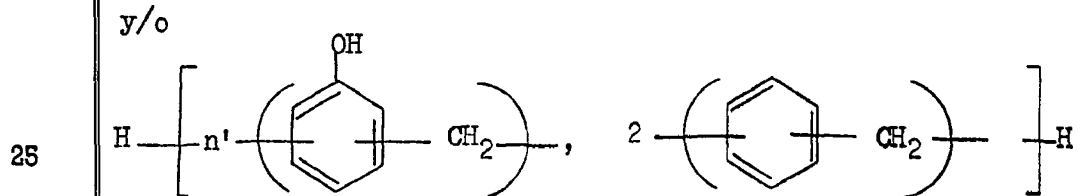
Esta invención proporciona un estratificado que comprende un filme a base de poliéster provisto en una o en ambas de sus caras de una capa cubriente en forma de película formada por una poliamida, poliamida-imida o poli-imida aromáticas y entre el filme de base y la capa cubriente, una capa intermedia del producto de reacción de por lo menos un poli-isocianato aromático con por lo menos una resina epóxido de la fórmula general:



donde X es un radical arileno, especialmente de fórmula



(Hal = Br o Cl),



y/o un radical diacílico aromático, especialmente





1 n es un número igual o mayor de 10 y n' es un número de
2 a 8.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que la resis-
tencia al calor y/o la resistencia a la combustión de los
filmes de poliéster puede ser mejorada sustancialmente, en
la dirección de una categoría térmica más alta, aunque las
capas cubrientes y las capas intermedias sean solo relati-
vamente delgadas (del orden de los micrometros) en compara-
ción con los filmes de base. En una realización preferida,
10 el espesor de las capas cubrientes está comprendido entre
el 5 y el 20 % del espesor del filme de base y el de las
capas intermedias está comprendido entre el 1 y el 10 %.

15 Además se ha demostrado, de forma sorprendente,
que incluso en la exposición prolongada al calor se conser-
va la buena adhesión conseguida entre las capas. En un ensa-
yo de laboratorio a largo plazo sobre motores eléctricos a
temperaturas de hasta 190°C, se ha encontrado que los moto-
res equipados con el estratificado de esta invención funcio-
nan por término medio sin fallo del aislamiento durante un
20 tiempo que es alrededor del 30 al 50 % más largo que el
tiempo de funcionamiento de los motores equipados con mate-
riales aislantes convencionales a base de filmes de poli(te-
reftalato de etileno).

25 Se ha realizado otro ensayo a largo plazo sobre
motores pequeños de acuerdo con la especificación de ensa-
yo ALEE nº 510, Noviembre 1956, que es un ensayo semejante
al uso práctico, en el que los motores son sometidos, en ci-
clos, a severas condiciones mecánicas, térmicas, de humedad
30 y de voltaje. Un examen visual del estratificado de esta in-



1 vención después de interrumpir los experimentos al cabo de
20 o 24 días, indica, en comparación con estos motores ais-
lados con filme convencional de poli(tereftalato de etileno)
que es posible una exposición del 20 al 50 % más prolongada
5 sin que ocurra ningún fenómeno de destrucción mecánica.

Otro ensayo de envejecimiento con carga extrema
de los materiales consiste, por ejemplo, en someter las uni-
dades de motores aislados acabados durante ciertos periodos
a una serie de tratamientos a largo plazo y tratamientos de
10 choque, por ejemplo un calentamiento de varias horas a tem-
peraturas próximas a 200°C y posterior enfriamiento en agua
y exposición de varias piezas del motor a un alto voltaje
de 2,5 kV durante algunos segundos. El criterio de la cali-
dad del material es aquí el número de ciclos conseguidos
15 hasta que se produce un defecto. En este ensayo, se ha encon-
trado un aumento de la duración útil de trabajo, por término
medio, superior al 100 % en comparación con los materiales
aislantes convencionales de la categoría térmica B, que tam-
bién incluye los filmes convencionales de poliéster.

20 La claramente aumentada resistencia a la llama
o propiedad repelente de la llama debe ser mencionada como
una nueva ventaja de los estratificados de esta invención.
Las muestras sacadas de la llama se auto-extinguen al cabo
de algunos segundos solamente. Esto no ocurre con los mate-
25 riales convencionales a base de poliéster.

Los filmes de poliéster que pueden ser utilizados
de acuerdo con la invención, especialmente los de poli(teref-
talato de etileno), un co-condensado o una mezcla de poli-
30 (tereftalato de etileno) con otros poliésteres, son prefe-
riblemente estirados, en especial estirados biaxial y orto-



1 gonalmente, y son preferiblemente termofijados con objeto de mejorar las propiedades mecánicas, por ejemplo la resistencia a la tracción, en comparación con las de los filmes amorfos.

5 En el caso de un recubrimiento sobre una sola cara del filme de base, también es posible, de acuerdo con la invención, utilizar filmes tubulares no estirados o preferiblemente estirados multiaxialmente o longitudinalmente. De otro modo, se utilizan filmes planos extruídos o un filme plano producido a partir de un tubo.

10 En otra realización del estratificado, el filme de base posee propiedades mecánicas isotrópicas o casi isotrópicas en el plano del filme, consiguiéndose esto mediante la selección apropiada de la materia prima, estiramiento y termofijado.

15 El poli(tereftalato de etileno) preferiblemente usado para la manufactura del filme de base es el homopolicondensado pero también pueden utilizarse los co-condensados o mezclas con otros poliésteres, en cuyo caso las proporciones deben seleccionarse de manera que las propiedades no sean modificadas significativamente. Se prefieren las mezclas de poli(tereftalato de etileno) con otros poliésteres o co-condensados aromáticos que además de los constituyentes del poli(tereftalato de etileno) son producidos a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico o ácido 1,2-difenoxietano-4,4'-dicarboxílico y/o otros compuestos dihidroxilados aromáticos como la hidroquinona o el resorcinol.

20

25

30 En una realización preferida, el filme de base tiene un pe-


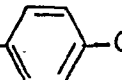


1 so molecular inferior a 17.500 (determinado a partir de la
viscosidad específica de una solución en fenol/tetracloro-
etano 60:40, a una concentración $c = 1$ g/100 ml de disolven-
te por el método Griehl-Neue, "Faserforschung und Textil-
5 technik", 5, 1954, pág. 423), ya que puede manufacturarse
una materia prima adecuada para este fin con especial econo-
mía y sencillez técnica.

10 El poliéster puede ser manufacturado por un méto-
do conocido utilizando los catalizadores habituales, por
ejemplo acetato cálcico, acetato de cinc, acetato de manga-
neso, trióxido de antimonio o dióxido de germanio y los es-
tabilizantes conocidos, por ejemplo compuestos de fósforo
como fosfato de trifenilo, fosfito de trinonilfenilo, áci-
do fosforoso o ácido fosfórico, ya sea en un procedimiento
15 en dos etapas, partiendo de los tereftalatos de bisalquilo,
como tereftalato de dimetilo y pasando por la fase del és-
ter ácido de biglicol o en un procedimiento en una sola eta-
pa de esterificación directa del ácido tereftálico. El fil-
me puede contener además aditivos como fibras de vidrio,
20 colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos y agentes de
resbalamiento, como sólidos o ceras finamente divididos. Las
superficies del filme pueden ser dotadas de aspereza mecáni-
camente o por arenado. También es posible, con objeto de
25 aumentar la adhesión, tratar previamente la superficie por
alguno de los procedimientos conocidos, por ejemplo por oxi-
dación química, por ejemplo con dicromato potásico, ácido
cloroacético u ozono, por oxidación a la llama o por descar-
ga corona en aire y otros gases.

30 Entre las resinas de poliamida, poliamida-imida y



1 poli-imida aromáticas que se utilizan de acuerdo con la in-
vención se encuentran los conocidos compuestos aromáticos
termoestables que son preferiblemente solubles o hinchables
5 en disolventes orgánicos o sus precursores solubles que to-
5 todavía poseen parejas libres, capaces de formar imidas entre
sí, de grupos carbonamida (-CO-NH-) y grupos ácido carboxí-
lico (-COOH) o grupos carbonamida y éster de ácido carboxí-
lico (-COOR), por ejemplo el carboxilato de metilo (-COOCH₃)
10 carboxilato de fenilo (-COO-) o carboxilato de p-meto-
xifenilo (-COO-). Se preparan siguiendo métodos
conocidos a partir de los correspondientes componentes áci-
dos aromáticos reactivos y aminas aromáticas, siendo posi-
ble las reacciones de los siguientes compuestos.

15 Como ácidos policarboxílicos aromáticos o deriva-
dos de ácidos policarboxílicos, se emplean, por ejemplo,
los siguientes:

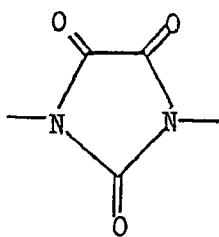
- dianhídrido de ácido piromelítico
- dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico
- 20 dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-difenil-éter-tetracarboxílico
- dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-difenilsulfona-tetracarboxí-
lico
- dianhídrido de ácido 1,4,5,8-naftalen-tetracarboxílico
- anhídrido de ácido trimelítico
- 25 éster 1,4-dimetílico de ácido piromelítico
- éster 1,5-dimetílico de ácido piromelítico
- éster 1,4-difenílico de ácido piromelítico
- éster 1,4-bis(4-metoxifenílico) de ácido piromelítico
- ácido 5-metoxi-carboxi-tereftálico
- 30 ácido 5-fenoxi-carboxi-tereftálico



1 ácido 5-(4-metoxifenoxi)tereftálico
ácido 4-metoxicarboxi-isoftálico
ácido 4-(4-metoxifenoxi)isoftálico
ácido 3,3'-di(2-metoxi-etilcarboxi)-4,4'-benzofenona-dicar-
5 boxílico
dianhídrido de ácido 2,2',3,3'-difeniltetracarboxílico
2,5-dicloruro de éster 1,4-dimetílico de ácido piromelítico
cloruro de anhídrido de ácido trimelítico y
dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalen-tetracarboxílico.

10 Como diaminas o derivados de diaminas aromáticas,
por ejemplo en forma de di-isocianatos, se emplean los si-
guientes: 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 1,4-diami-
nodifenilo, 1,4-diaminodifenil-éter, 1,4-diaminodifenil-sul-
fona, 1,4-diaminodifenilmetano, sulfuro de 1,4-diaminodife-
15 nilo, di-isocianato de 1,3-fenileno, 2,4-di-isocianato de
tolueno, 2,6-di-isocianato de tolueno, 4,4'-di-isocianato
de difenilo, 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, 4,4'-di-
isocianato de 2,2-difenilpropano, 4,4'-di-isocianato de éter
difenílico y 4,4'-di-isocianato de difenilsulfona.

20 Con objeto de obtener estratificados de resisten-
cia a la abrasión especialmente alta en las capas cubrientes,
se ha demostrado que es especialmente adecuado que el estra-
tificado posea por lo menos como capa cubriente más externa
25 una resina de poliamida, poliamida-imida, o poli-imida a cu-
ya cadena se han incorporado unidades heterocíclicas. Las ca-
pas cubrientes de poliamida-imidas que contienen unidades he-
terocíclicas de fórmula



1

5

han resultado especialmente adecuadas. Entre los compuestos mencionados en último lugar, se prefieren a su vez los obtenidos a partir de ácido trimelítico como componente ácido.

10

Las resinas pueden formarse a partir de un solo compuesto de partida en cada caso o a partir de mezclas de componentes de partida del mismo tipo. Las capas cubrientes de resina pueden contener aditivos tales como los mencionados para los filmes de poliéster. La invención también considera la aplicación de varias capas cubrientes una sobre otra o la aplicación de diferentes espesores en el caso de recubrimiento por ambas caras. También existe la posibilidad de aplicar varias capas cubrientes de composición y/o estructura diferentes al filme de base, con objeto de variar así el comportamiento físico del estratificado.

15

20

Las capas intermedias utilizadas de acuerdo con la invención están constituidas por los productos de reacción de resinas epóxicas aromáticas solubles, obtenidas a partir de compuestos dihidroxilados aromáticos con epiclorhidrina, con poli-isocianatos aromáticos como 4,4'-di-isocianato de éter difenílico, 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, 4,4',4''-tri-isocianato de tiofosfato de trifenilo, 2,4-di-isocianato de tolueno, 2,6-di-isocianato de tolueno, 1,5-di-isocianato de naftaleno o 4,4',4''-tri-isocianato de trifenilmetano, 4,4'-di-isocianato de 2,2-difenilpropano o mezclas de los mismos.

25

30



1 La reacción se lleva a cabo en solución, por ejem-
plo en cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno,
acetato de etilo, dimetilformamida, N-metilpirrolidona o
5 sus mezclas, opcionalmente con empleo de catalizadores como
aminas terciarias, por ejemplo trietilamina o de sales metá-
licas como naftenato de cobalto, siendo la relación de pesos
equivalentes de las resinas epóxicas a los poli-isocianatos
de 2:1 a 1:2.

10 De nuevo en el caso de estos compuestos, pueden
utilizarse mezclas para la reacción. Pueden incorporarse adi-
tivos, por ejemplo los constituidos por promotores de adhe-
sión, pigmentos y colorantes conocidos en general. Las capas
intermedias también pueden ser aplicadas en diferentes espe-
15 sores, estructuras y/o composiciones.

20 El producto de reacción es aplicado a la superfi-
cie del filme de poliéster siguiendo procedimientos de apli-
cación conocidos, por ejemplo inmersión, atomización, apli-
cación a rodillo o revestimiento por fluxión, preferiblemen-
te mediante un rodillo de grabado, a los espesores de, por
ejemplo, 2 a 6 μm que son habituales en las capas interme-
dias. Generalmente no es necesario el calentamiento poste-
rior pero, si se desea, puede realizarse para aumentar to-
25 davía más la adhesión entre el filme de base y la capa in-
termedia.

30 Después de aplicar las capas intermedias que son
opcionalmente aplicadas como capa múltiple, como ya se ha
descrito, se aplican las capas cubrientes, también como ca-
pas múltiples en algunos casos. Esto puede hacerse por apli-
cación preferida a partir de disolventes o a partir de dis-



1 persiones acuosas o hidro-orgánicas adecuadas o por reves-
 timento por extrusión, por ejemplo en forma de gel. Sin em-
 bargo, un requisito previo evidente si se ha de realizar
 un revestimiento por extrusión en estado fundido es que las
5 condiciones de extrusión deben ser seleccionadas, por ejem-
 plo mediante enfriamiento diferencial adecuado del filme de
 base con la capa intermedia, de manera que la extrusión no
 produzca el deterioro de estos materiales. Además, las capas
 cubrientes pueden ser aplicadas opcionalmente como filmes
10 sobre los filmes de base provistos de las capas intermedias,
 utilizando presión y/o calor.

 También es posible aplicar la capa intermedia y/o
 la capa cubriente antes de estirar el filme de base en abso-
15 luto, ~~estirándose después este último mono-o biaxialmente~~
 o efectuando una primera operación de estirado sobre el fil-
 me de base, después de lo cual se aplican la capa interme-
 dia y/o la capa cubriente, seguido de una segunda operación
 de estirado.

20 También es posible emplear un filme adicional
 post-estirado o post-estirar este filme después del recubri-
 miento.

 Como resultado de la mayor resistencia al calor
 y/o a la llama del estratificado, conseguida mediante esta
25 invención, el estratificado puede ser utilizado principalmen-
 te en categorías térmicas superiores para las cuales los
 filmes de poliéster anteriores no eran adecuados o con-
 ducían a desgaste prematuro bajo una carga continua. Los es-
 tratificados de la invención han resultado en particular es-
30 pecialmente adecuados para uso como estratificado delgado



1 eléctricamente aislante, por ejemplo para aislamientos o como material de base para circuitos impresos.

El siguiente ejemplo ilustra la invención:

EJEMPLO

5 Como resina de poli-imida para la manufactura de la capa cubriente se utiliza un ácido poliamido-carboxílico a partir de ácido trimelítico y éter 4,4'-diaminofenílico, que ha sido imidizado al 70 %. La resina de poli-imida es aplicada a ambas caras de un filme de poli(tereftalato de etileno) de 300 μ de espesor, que ha sido provisto de la capa intermedia descrita más abajo y ha sido estirado bi-axialmente y termofijado, a partir de una solución al 8 % en peso en N-metilpirrolidona, a un espesor de 15 μ , utilizando un aplicador por fluxión. Las capas intermedias utilizadas están constituidas por el producto de reacción de 15 una resina epóxida de alto peso molecular a base de 4,4'-dihidroxi-2,2'-difenilpropano y epiclorhidrina (peso molecular alrededor de 20.000) con 1,5-di-isocianato de naftaleno, en una proporción en peso de 100:19,5, en una mezcla de 20 cloroformo y acetato de etileno en una relación volumétrica de 8:2, a 20°C. Se aplica mediante rodillos hasta un espesor de 3 μ a partir de una solución al 5 % en peso en la mezcla disolvente indicada.

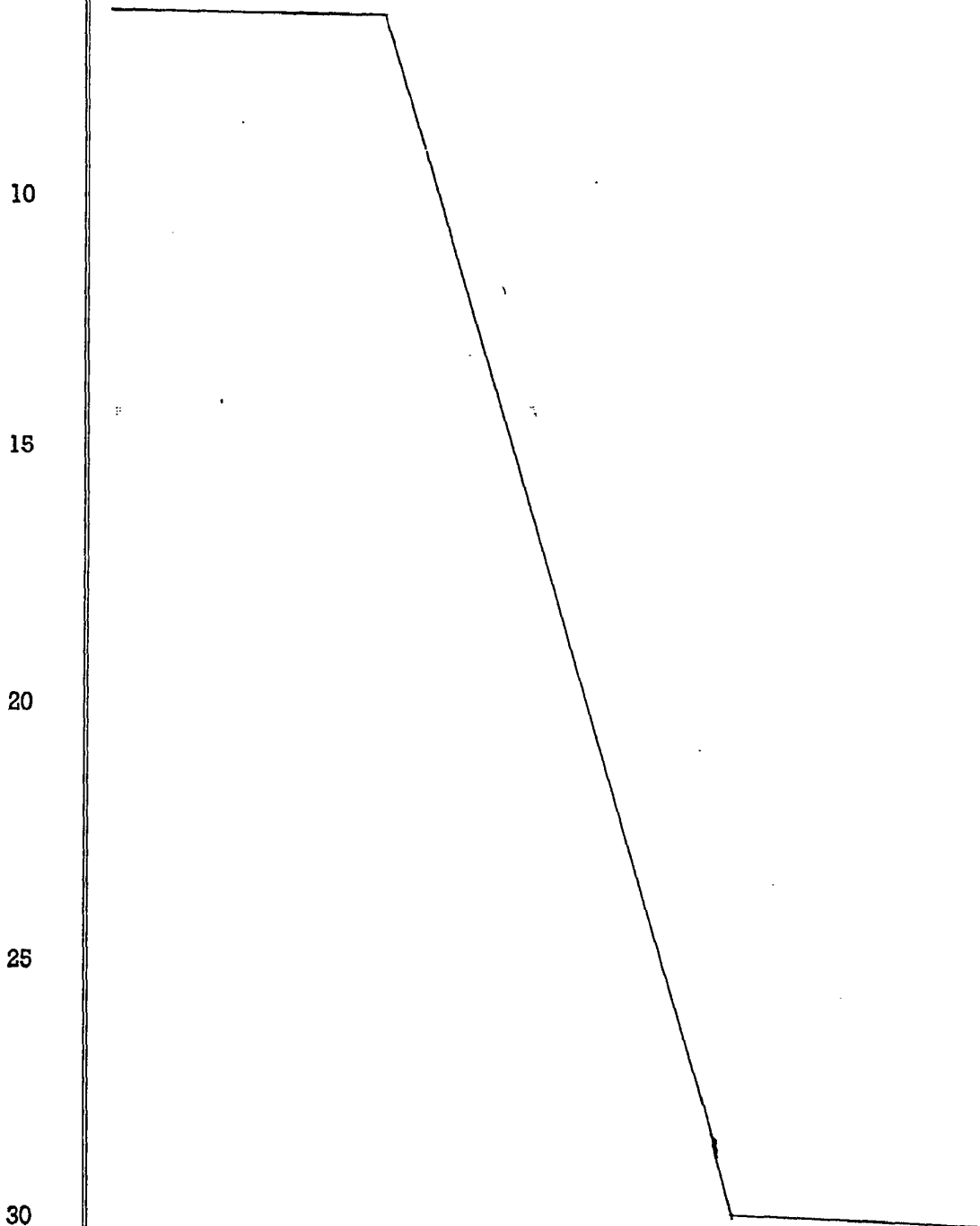
25 La adhesión del estratificado es muy buena y repitiendo el ejemplo varias veces se obtiene un valor medio superior a 100 g/cm. Los ensayos del tipo antes indicado indican, por término medio, una resistencia al calor continuado aumentada por lo menos en un 100 % sobre la de un filme comparable de poli(tereftalato de etileno).

30 Resultará evidente para los expertos en la técnica



1 ca que pueden introducirse muchas modificaciones dentro de
los límites de esta invención sin apartarse de su espíritu
y la invención incluye todas estas modificaciones.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:



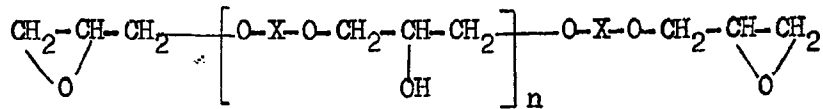


REIVINDICACIONES

1

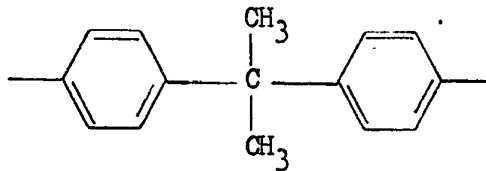
1. Un procedimiento para la manufactura de un estratificado que consiste en aplicar por lo menos una capa de un producto de reacción de por lo menos un poli-isocianato aromático con por lo menos una resina epóxido de fórmula general:

5

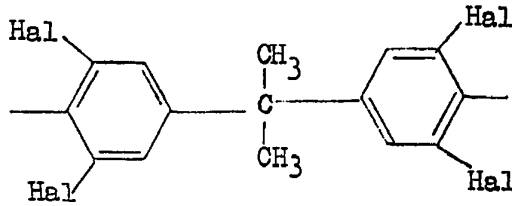


donde X es por lo menos un radical de fórmula:

10

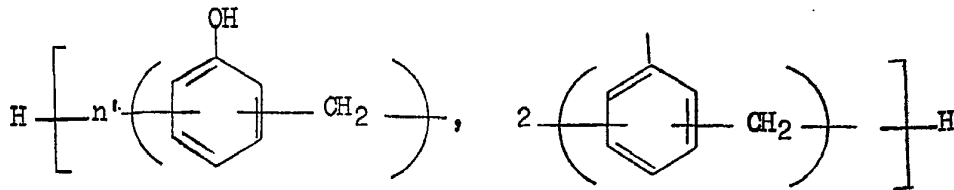


15

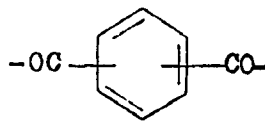


(Hal = Br, o Cl),

20



y



25

n es un número igual o mayor de 10 y n' es un número de 2 a 8, sobre por lo menos una cara de un filme de poliéster y aplicar a la capa intermedia resultante por lo menos una capa cubriente de una resina de poliamida, poliamida-imida o poli-imida.

30



1

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la capa intermedia es aplicada mediante un rodillo de grabado y la capa cubriente es aplicada por revestimiento por flexión a partir de una solución.

5

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el filme de base original no está estirado y después de la aplicación de la capa intermedia el filme de base es post-estirado.

10

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE UN ESTRATIFICADO ".

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 de Octubre de 1972

BERNARDO UNGRIA

D.P.

20

25

30