

27 ENE. 1973

409962

P.- 52.997  
2471 S/MK

Memoria Descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de STAMICARBON B.V.

*F.C. 21-2-75*

entidad holandesa

Int. Cl.: <i>C08F</i>

establecida en vander Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLI  
MERO CAUCHOIDE HALOGENADO DE ETILENO"  
(Clase Internacional C08f)

17.1.1973.

-1-

**POOR  
QUALITY**

409962



Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros cauchoides halogenados de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno, dicitlopentadieno y opcionalmente uno o más polienos, a copolímeros cauchoides halogenados obtenidos de este modo, y a artículos que consisten total o parcialmente en dichos copolímeros halogenados cauchoides.

Los copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y uno o más polienos son conocidos y son denominados en lo que sigue como EPDM. Normalmente se derivan de etileno, propileno y/o butileno-1 y uno o varios polienos, por ejemplo hexadieno-1,4,5-etilideno-norborneno-2 o dicitlopentadieno. Dichos polímeros de EPDM, a diferencia de muchos otros elastómeros, poseen excelente resistencia a la oxidación y a la acción del ozono.

La adición de EPDM, en particular EPDM en que se incorpora dicitlopentadieno como el polieno, a cauchos diénicos, por ejemplo poliisoprenos, polibutadieno y copolímeros de estireno/butadieno tiene un efecto beneficioso sobre la resistencia al ozono de los mismos. No obstante, infortunadamente, dicha mejora se logra a costa de una disminución de las propiedades físicas y mecánicas de los productos vulcanizados derivados de dichos copolímeros cauchoides debido a la baja

27



409962

compatibilidad del EPDM con ellos, y posiblemente debi  
do al bajo grado de insaturación de los polímeros de  
EPDM, cuyo contenido de polieno no es generalmente ma-  
yor de 1 a 5% en peso, y la baja velocidad de curado  
5 del EPDM. Se ha encontrado ya que copolímeros cauchoi-  
des halogenados de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y  
uno o varios polienos poseen una mayor velocidad de cu-  
rado, y que la adición de halógeno tiene un claro efec-  
to mejorador sobre la compatibilidad del EPDM durante  
10 la vulcanización conjunta.

Anteriormente se han propuesto procedimientos  
para la preparación de copolímeros cauchoides halogena-  
dos de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno y uno o más  
polienos, pero éstos tienen desventajas. Así, pueden  
15 prepararse polímeros de EPDM halogenados con ayuda de  
agentes de halogenación orgánicos que son mezclados con  
el polímero sólido, por ejemplo por amasado, el cual  
tratamiento necesita ser seguido por un calentamiento  
por encima de 100°C durante un período de tiempo consi-  
derable. Otra posibilidad es la de dejar que dichos  
20 agentes de halogenación reaccionen por encima de 100°C  
con EPDM disuelto en un disolvente orgánico. Si la mez-  
cla de reacción es expuesta a irradiación con ultravio-  
letas, puede utilizarse una temperatura entre 65 y 80°C.

25 Sin embargo, los agentes de halogenación or-

17.1.1973.



27 MAR 1973

409962

gánicos son costosos y sus productos de descomposición son difíciles de aislar desde el polímero, mientras que la halogenación tiene lugar sólo a temperaturas relativamente altas que dan lugar a la formación de un grado considerable de gelificación.

5 También es posible utilizar halógeno molecular en la preparación de EPDM halogenado, siendo puesto en contacto el halógeno a una temperatura por encima de 100°C con el EPDM disuelto en un disolvente orgánico. Si la reacción se lleva a cabo en luz ultravioleta puede utilizarse una temperatura de 65 a 80°C.

10 Es sabido además que se puede preparar EPDM bromado haciendo reaccionar bromo molecular a -30 hasta 80°C con EPDM disuelto en un disolvente orgánico inerte. También la cloración de EPDM puede efectuarse con cloro molecular a una temperatura por debajo de 80°C, con la condición de que los polímeros de EPDM utilizados se deriven de un tercer monómero seleccionado de un tipo especial.

20 Los procedimientos anteriormente conocidos en los que el EPDM es halogenado en la forma de una solución en un disolvente orgánico tienen la desventaja general de que la halogenación se lleva a cabo en condiciones tales que también queda halogenada una porción del disolvente orgánico. Si bien dicha desventaja se evi



17 ENE. 1973

409962

5       ta realizando la halogenación en disolventes orgánicos que ya contienen halógeno, por ejemplo en tetracloruro de carbono, dicho método tiene a su vez desventajas por el hecho de que el EPDM se prepara normalmente en otros disolventes orgánicos que implican la necesidad de aislar primero el EPDM desde el disolvente utilizado en su preparación y subsiguientemente en incorporarlo en un disolvente orgánico que contenga halógeno. No sólo es caro dicho método sino que además el EPDM se disuelve muy lentamente en todos los disolventes orgánicos.

10       Tales desventajas son evitadas por el invento, que crea un procedimiento para la preparación de un copolímero cauchoides halogenado de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno, dicitlopentadieno y opcionalmente uno o varios otros polienos, que comprende halogenar dichos copolímero en estado sólido con halógeno molecular a una temperatura entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $+80^{\circ}\text{C}$ .

15       Copolímeros que contienen dicitlopentadieno no pueden ser halogenados en soluciones de los mismos con halógeno molecular para dar copolímeros que contienen halógeno de curado rápido, si la halogenación se efectúa en fase homogénea, y las propiedades físicas y mecánicas de tales copolímeros, tal como pueden obtenerse, son considerablemente inferiores a las de los copolímeros no modificados.

17.1.1973.



409962

5 Por lo tanto resulta sorprendente el hecho de que los copolímeros que contienen dicitlopentadieno pueden ser halogenados en una fase no homogénea, a saber en fase sólida de acuerdo con el invento pero en condiciones por lo demás idénticas, para proporcionar copolímeros que contienen halógeno de curado rápido, los cuales pueden ser curados con facilidad en asociación con cauchos altamente insaturados para dar productos que poseen propiedades físicas y mecánicas particularmente buenas.

15 Los copolímeros cauchoides de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno, dicitlopentadieno y opcionalmente otros polienos, se derivan generalmente de etileno, propileno y/o butileno-1, dicitlopentadieno y, posiblemente, otros polienos. Tales copolímeros pueden contener normalmente de 20% a 74,7% en peso de etileno, 25% a 79,9% en peso de al menos otro  $\alpha$ -alqueno, por ejemplo propileno, y de 0,3% a 20% en peso de dicitlopentadieno.

20 Los agentes de halogenación utilizados de acuerdo con el invento pueden ser halógeno molecular, particularmente cloro o bromo, o una mezcla de dos o más de los mismos, por ejemplo mezclas de cloro y bromo. El cloro es el halógeno preferido dado que su velocidad de alimentación puede ser controlada con facilidad, in

409962



cluso a la temperatura ambiente.

El halógeno molecular es utilizado generalmente en un gran exceso con relación al grado de insaturación del copolímero, por ejemplo en cantidades de 0,5 a 20, preferiblemente 1 a 6, moles por equivalente-gramo de insaturación en el copolímero. No obstante, si se desea, pueden utilizarse menores cantidades de halógeno.

La halogenación del copolímero se puede llevar a cabo a temperaturas hasta de 80°C, generalmente entre -30 y + 50°C.

Los copolímeros que contienen dicitlopentadieno no pueden ser halogenados en cualquier forma apropiada, con la condición de que los copolímeros estén en estado sólido, por ejemplo en la forma de placas, láminas, cordones o grumos. La halogenación puede efectuarse con dicho EPDM en la forma de una dispersión o suspensión gruesa en un líquido no disolvente, por ejemplo agua. Preferiblemente el EPDM se utiliza en la forma de grumos que contienen agua o libres de agua, o en la forma de una dispersión acuosa dado que el EPDM se produce generalmente como tal dispersión, particularmente con un tamaño de partículas sólidas entre 3 mm y 2 cm y un contenido de agua entre 0,01 y 100% en peso.

La halogenación de acuerdo con el invento pue



409962

de efectuarse en luz diurna difusa, pero preferiblemente se efectúa en ausencia de luz.

5                   Dependiendo del tipo de halógeno y de la cantidad de polieno utilizado, los copolímeros son halogenados de acuerdo con el invento para proporcionar un contenido de halogeno entre 0,1 y 17, preferiblemente 0,5 a 5% en peso de halógeno basado en el copolímero. Contrariamente a los copolímeros halogenados, que se preparan de otros modos, los copolímeros halogenados de  
10                   acuerdo con el invento contienen al menos 0,35% en peso de halógeno combinado en grupos alílicos, tomados de las unidades de dicitlopentadieno del copolímero.

                  Los copolímeros halogenados pueden ser mezclados con aditivos normalmente asociados con copolí-  
15                   meros cauchoides, por ejemplo óxido de zinc, óxido de magnesio, ácido esteárico, azufre, antioxidantes, aceleradores del curado, agentes que comunican pegajosidad, colorantes, negro de humo y pigmento. Materiales de carga, de una naturaleza reforzadora o no reforzadora,  
20                   por ejemplo greda, caolín y negro de humo, o aceites extendedores pueden ser añadidos también al copolímero. Si se desea, tales aditivos pueden estar presentes al menos en parte durante la preparación del copolímero no halogenado y/o durante la operación de halogenación.

25                   Los copolímeros halogenados obtenidos de acuer



409962

do con el invento pueden ser curados de cualquier manera apropiada, por ejemplo por medio de óxido de zinc y/o óxido de magnesio, posiblemente en presencia de azufre y/o aceleradores del curado, por ejemplo derivados de guanidina, mercaptobenzotiazoles, tiurams y disulfuros de tiuram. Pueden utilizarse si se desea manantiales de radicales libres, por ejemplo peróxidos. Generalmente se utiliza una receta de curado basada en azufre y óxido de zinc y/o óxido de magnesio.

10 Los copolímeros halogenados obtenidos de acuerdo con el invento pueden ser mezclados en cualquier proporción con cauchos altamente insaturados, por ejemplo caucho natural, caucho de estireno/butadieno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de acrilonitrilo y/o butadieno, siendo las mezclas así obtenidas fácilmente vulcanizables para proporcionar productos que poseen excelentes propiedades físicas y mecánicas.

Estos pueden ser curados con facilidad y rapidez, por ejemplo en el espacio de unos pocos minutos.

20 Los copolímeros halogenados producidos de acuerdo con el invento pueden ser utilizados para muchos fines, por ejemplo en la fabricación de cubiertas de neumático para automóviles, con el fin de comunicar resistencia al impacto a productos termoplásticos, por ejemplo a polietileno, polipropileno, poliestireno o

17.1.1973.

409962



poli(cloruro de vinilo), como material de partida para la preparación de látices, como un aditivo a betún, o en calidad de material de partida en procesos de polimerización por injerto.

5 Los siguientes Ejemplos del invento se dan junto con experimentos comparativos.

La resistencia a la tracción, el módulo y alargamiento en la rotura se miden tal como se especifica en NEN 5.602 (tipo 3). Por "módulo" se entiende el módulo con un alargamiento de 300%. La resistencia a la tracción y el módulo se expresan en  $\text{kg/cm}^2$ , y el alargamiento en la rotura se expresa en %. La dureza es medida tal como se prescribe en NEN 5.601 y se expresa en Shore A. La deformación remanente es medida de acuerdo con NEN 5.606 y se expresa en %.

10

15

#### Experimento Comparativo I

4 litros de cloro gaseoso, medidos a 20°C y 1 atmósfera, fueron hechos pasar en el espacio de 1 hora a 25°C en luz diurna difusa a través de una solución de 50 g de un ter-polímero compuesto por etileno (52, 3% en peso), propileno (43% en peso) y dicitlopentadieno (4,7% en peso) en 1 litro de heptano. Luego se hizo pasar nitrógeno puro a través de la solución con el fin de eliminar el exceso de cloro. Después de tratamiento de la solución de terpolímero con agua caliente y de

20

25

409962



subsiguiente secado se obtuvieron aproximadamente 50 g de un terpolímero cauchoide con un contenido de cloro de 3,8% en peso. De acuerdo con el análisis de R. M. N. al copolímero halogenado así preparado contiene sólo  
5 0,11% en peso de cloro combinado en grupos alílicos, tomados de las unidades de dicitlopentadieno del copolímero.

10 100 partes en peso del polímero inicial, o del terpolímero clorado, fueron mezcladas con la siguiente receta.

5 partes en peso de óxido de zinc;

1 parte en peso de ácido esteárico;

50 partes en peso de negro de humo de horno de alta abrasión;

15 0,5 partes en peso de 2-mercaptobenzotiazol;

1 parte en peso de disulfuro de tetrametiltiltiuran;

1,5 partes en peso de azufre;

25 partes en peso de aceite nafténico.

20 Porciones separadas de la mezcla fueron curadas luego durante 5, 10, 15 y 20 minutos a 160°C; siendo indicados los resultados en la Tabla 1, en que las columnas de encabezamiento "antes" y "después" (de halogenación) dan los valores medidos para las diversas propiedades en productos vulcanizados del polímero inicial  
25 y del terpolímero clorado.

17.1.1973.



27 Enc.

409962

409962

Tabla 1

Propiedad	Tiempo de curado					
	5 min antes	después	10 min antes	después	15 min antes	20 min después
Módulo	38	16	72	22	95	101 26
Resistencia a la tracción	207	40	273	66	287	271 100
Alargamiento en la rotura	840	680	650	680	620	540 740
Dureza Shore A	57	50	60	52	62	64 55



27 FEB 1973

409962

De la Tabla 1 puede deducirse que si un terpolímero que contiene dicitlopentadieno es halogenado en solución, en condiciones por lo demás idénticas a las que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con el invento, se obtiene un terpolímero que contiene halógeno cuya velocidad de curado es considerablemente más lenta que la del terpolímero inicial y además de ello las propiedades mecánicas del terpolímero halogenado en solución y vulcanizado son considerablemente peores que las del terpolímero inicial.

Experimento Comparativo 2.

4 litros de cloro gaseoso (a 20°C y 1 atmósfera) fueron hechos pasar en el espacio de 30 minutos a 25°C en luz diurna difusa a través de una dispersión de 35 g de un terpolímero compuesto por etileno (53,9% en peso), propileno (42% en peso) y 5-etiliden-norborneno-2 (4,1% en peso) en 1 litro de agua. El tamaño de las partículas dispersadas era de 3 a 22  $\mu$ m.

Luego se hizo pasar nitrógeno puro a través de la dispersión ventilada para eliminar el exceso de cloro, se retiró el terpolímero y los grumos cauchoides resultantes fueron lavados con agua destilada y fueron secados. El terpolímero así obtenido contenía 3,3% en peso de cloro. De acuerdo con el análisis de R.M.N. el copolímero así obtenido no contiene cloro combinado en

17.1.1973.



409962

grupos alílicos.

5 Porciones separadas del terpolímero clorado fueron curadas a 160°C durante 2,5, 5, 10, 15 y 20 minutos de acuerdo con la receta de curado que se indica en el Experimento Comparativo 1. Las propiedades de los productos vulcanizados así obtenidos están dadas en la Tabla 2.

TABLA 2

10	Propiedad	Tiempo de curado en minutos					
		2,5 después	5 después	10 después	15 después	20 antes	después
	Módulo	24	33	65	47	143	47
	Resistencia a la tracción	82	118	200	171	204	175
15	Alargamiento en la rotura	680	620	560	580	390	640
	Dureza Shore A	56	60	63	63	74	63
20	Deformación remanente	26	20	12	14	5	14

25 Resulta evidente de la Tabla 2 que si se aplica el procedimiento del invento a un terpolímero que contiene 5-etiliden-norborneno-2 en lugar de dicitolopentadieno, no se obtienen terpolímeros halogenados de cu

409962



rado rápido; y de hecho la velocidad de curado es dismi  
nuida por la introducción de halógeno en tales terpolí  
meros. Además las propiedades mecánicas de los terpolí  
meros que contienen halógeno resultantes son también  
5 menores que las del terpolímero inicial.

Ejemplo 1.

80 g de grumos secos con un tamaño de partí-  
culas de 3 a 22 mm hechos de un terpolímero compuesto  
por etileno (53,8% en peso), propileno (41% en peso) y  
10 dicitlopentadieno (5,2% en peso) fueron clorados duran  
te 30 minutos con cloro gaseoso a 70°C y a la presión  
atmosférica.

Después de 30 minutos se detuvo la cloración  
reemplazando la atmósfera de cloro por una de nitróge-  
no puro. Luego se introdujo nitrógeno puro en el reci-  
15 piente de reacción durante 1 hora para expulsar cuales  
quiera vestigios remanentes de cloro. El terpolímero re  
sultante contenía 4,8 % en peso de cloro del cual, según  
el análisis de R.M.N., 0,61% en peso del cloro estaba  
20 combinado en grupos alílicos, tomados de las unidades  
de dicitlopentadieno del copolímero.

Porciones separadas del terpolímero clorado  
fueron curadas durante 2,5, 5, 10, 15 y 20 minutos a  
160°C con la receta de curado que se utilizó en el Ex-  
25 perimento Comparativo 1. Las propiedades de los produc

17.1.1973.

-15-



409962

tos vulcanizados así obtenidos se indican en la Tabla 3.

TABLA 3

Propiedad	Tiempo de curado en minutos				
	2,5	5	10	15	20
5 Módulo	-	232	212	-	-
Resistencia a la tracción	199	232	212	215	228
Alargamiento en la rotura	290	300	300	280	290
Dureza	64	64	65	65	66
10 Deformación remanente	8	8	8	-	-

Una mezcla de 70 partes en peso del terpolímero halogenado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 y 30 partes en peso de un caucho de estireno/butadieno altamente insaturado (SBR 1.500) fue curada a 160°C de acuerdo con la siguiente receta de curado.

Caucho	100 partes en peso
Aceite (nafténico)	30 partes en peso
Oxido de zinc	3 partes en peso
20 Acido esteárico	2 partes en peso
Negro de humo de alta abrasión	50 partes en peso
Fenil- -naftilamina	1 parte en peso
Benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida	1 parte en peso
Azufre	1,75 partes en peso

25 Las propiedades del producto vulcanizado, me



409962

didias después de un tiempo de curado de 20 minutos, fueron las siguientes:

	Módulo	192
	Resistencia a la tracción	192
5	Alargamiento en la rotura	300 y
	Dureza Shore A	67

Con fines de comparación se realizó un experimento similar de vulcanización conjunta con el terpolímero inicial (no clorado). Las propiedades del producto vulcanizado fueron las siguientes:

10	Módulo	36
	Resistencia a la tracción	38
	Alargamiento en la rotura	330 y
	Dureza Shore A	65

15                   Dicho método comparativo muestra con claridad que un terpolímero no modificado y un caucho altamente insaturado no pueden ser vulcanizados conjuntamente.

                    Si dicha vulcanización conjunta se lleva a cabo con un terpolímero halogenado preparado de acuerdo con el procedimiento del invento, se obtiene un producto vulcanizado con buenas propiedades mecánicas.

Ejemplo 2.

25                   Se repitió el Experimento Comparativo 2, utilizando no obstante un terpolímero que contenía dicitolopentadieno tal como se describe en el Ejemplo 1.

17.1.1973.



409962

5 Esto produjo un terpolímero con un contenido de cloro de 3,8% en peso, del cual según el análisis de R.M.N. 0,59% en peso estaba combinado en grupos alílicos, tomados de las unidades de dicitopentadieno del copolímero. Porciones del terpolímero clorado fueron curadas durante 2,5 5, 10, 15 y 20 minutos a 160°C., utilizando la receta de curado mencionada en el Experimento Comparativo 1. La Tabla 4 indica los valores medidos para las diversas propiedades de los productos vulcanizados.

10

Tabla 4.

Propiedad	Tiempo de curado en minutos				
	2,5	5	10	15	20
Resistencia a la tracción	210	216	219	225	224
15 Alargamiento en la rotura	280	300	315	305	300
Dureza Shore A	67	69	69	68	70
Deformación remanente	8	8	8	8	8

Ejemplo 3.

20 100 g de grumos cauchoides húmedos que contengan 50 g de agua y estaban derivados de etileno (53,9% en peso), propileno (42% en peso) y dicitopentadieno (4,1% en peso) fueron clorados durante 30 minutos con cloro gaseoso a 25°C bajo la presión atmosférica. Después de 30 minutos la cloración fue detenida desplazando

25

27 ENE.



409962

do el cloro mediante nitrógeno. El recipiente de reacción fue purgado luego con nitrógeno puro durante 1 hora para expulsar los vestigios remanentes de cloro.

5 El terpolímero así obtenido contenía 4,0 % en peso de cloro. De acuerdo con el análisis de R.M.N. el copolímero halogenado contenía 0,48% en peso de cloro combinado en grupos alílicos, tomados de las unidades de dicitlopentadieno del copolímero. Porciones del terpolímero clorado fueron curadas a 160°C durante 2,5, 5, 10, 15 y 20 minutos utilizando la receta de curado del Experimento Comparativo 1. Los valores medidos para las diversas propiedades se indican en la Tabla 5.

Table 5.

Propiedad	Tiempo de curado en minutos				
	2,5	5	10	15	20
Resistencia a la tracción	104	111	114	128	120
Alargamiento en la rotura	190	180	170	180	160
Dureza	66	66	68	69	70

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 23 de Diciembre de 1971, bajo el nº 71 17 709, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



409962

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un procedimiento para la preparación de un copolímero cauchoide halogenado de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno, dicitlopentadieno y opcionalmente uno o varios otros polienos, que comprende halogenar dicho  
10 copolímero en estado sólido con halógeno molecular a una temperatura entre -30º y + 80ºC.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que la temperatura de halogenación se encuentra entre -30 y +50ºC.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en que el halógeno es utilizado en una cantidad entre 0,5 y 20 moles por equivalente-gramo de insaturación en el copolímero.

20 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en que el halógeno es utilizado en una cantidad entre 1 y 6 moles por equivalente-gramo de insaturación en el copolímero.

25 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en que el copolímero es halogenado en forma de una dispersión o sus-

*Rey*

27 ENE.



409962

pensión gruesa en agua.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en que el copolímero es halogenado en la forma de grumos.

5 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en que la halogenación se lleva a cabo en ausencia de luz.

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que el halógeno utilizado es cloro y/o bromo.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en que dicho copolímero se deriva de etileno, al menos otro  $\alpha$ -alqueno, dicitlopentadieno y opcionalmente uno o varios otros polímeros.

10ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO CAUCHOLDE HALOGENADO DE ETILENO.

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

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

Madrid, 27 ENE. 1972  
p.a.

Alberto de Elzaburu  
Per Poder

*Rey*

17.1.1972.