

4 1 3 0 0 8



P-53.929

"Reflective Aluminium
Flake Powder by Wet Ball
Milling" PC 1858

Int. Cl: B02C//C09C

MEMORIA DESCRIPTIVA

F. C. 17-4-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad británica

establecida en Thames House, Millbank, Londres, S.W.1.,
Inglaterra

por: "UN METODO DE PRODUCIR POLVO EN ESCAMAS DE ALUMINIO
REFLECTANTE".

Clase Internacional C09c)

413008



Esta invención se refiere a polvo en escamas de aluminio reflectante, y concierne a métodos de producción de tal polvo en escamas de aluminio, al polvo en escamas así producido y a pinturas y tintas que incorporan tal polvo en escamas.

5 Los polvos en escamas de aluminio son amplia-
mente utilizados para muchos propósitos, por ejemplo en acabados
decorativos para automóviles y otros artículos de consumo durade-
ros, en pinturas de protección, en tintas, plásticos, y para usos
similares. En los acabados para automóviles, se utiliza el polvo
10 en escamas de aluminio para proporcionar un efecto policromático
designado en el mercado por términos tales como "flop" y "centelleo",
y para este acabado se desea una partícula en escamas relativamen-
te finas, usualmente de un tamaño menor de 44 micras transversal-
mente, y que tenga la máxima reflectividad posible. En otros aca-
15 bados decorativos se utilizan escamas más gruesas para proporcio-
nar "destellos" o "centelleo" a las superficies pintadas. En las
pinturas de protección, el brillo o la reflectividad del material
que constituye el pigmento de polvo en escamas de aluminio es de
menor importancia, y se desea hacer máximo el poder cubriente de
20 las escamas de tal modo que un volumen dado de pintura proporcio-
ne recubrimiento para la cantidad máxima de metal u otra superfi-
cie a pintar. En las tintas, se desean también escamas brillantes,
y usualmente se emplearán tamaños de escamas aún más pequeños que
las partículas de 44 micras de tamaño.

25 Los métodos convencionales empleados en la fabri

413008

31



5 cación de pigmentos en escamas de aluminio reflectante implican principalmente moler en molino de bolas una mezcla semejante a una pasta de polvo de aluminio o papel de aluminio desmenuzado con un líquido de molienda tal como disolventes de origen petro-
lífero y una pequeña cantidad de lubricantes tal como ácido es-
teárico. El polvo en escamas resultante después de la molienda
se clasifica por tamaños de acuerdo con los requisitos de tama-
ño del uso particular a que se destinan las escamas, recirculán-
dose el polvo en escamas de tamaño demasiado grande al molino pa-
10 ra ser molido nuevamente.

Sin embargo, el polvo en escamas producido por ta-
les métodos convencionales de molienda en molino de bolas posee
reflectividad especular y/o poder cubriente solamente moderados
y sería deseable proporcionar polvo en escamas de aluminio que
15 tuviese mejores características de reflectividad especular y/o
poder cubriente. Se ha descubierto ahora que en la producción de
polvos en escamas de aluminio por molienda en molino de bolas,
rotativo, la relación en volumen de bolas a polvo que se trata y
la relación en volumen de bolas a líquido de molienda tienen un
20 efecto crítico sobre la reflectividad especular y/o el poder
cubriente del polvo en escamas de aluminio resultante, y es por
consiguiente un objeto de la presente invención proporcionar un
método para producir polvo en escamas de aluminio que tiene una
combinación mejorada de reflectividad especular y poder cubrien-
25 te.

De acuerdo con la presente invención, se produce

413008



5 polvo en escamas de aluminio reflectante por molienda en húmedo
en molino de bolas rotativo de polvo de aluminio en presencia de
un líquido de molienda y un lubricante con una relación en volu-
men de bolas a polvo que se trata de al menos 15:1, y con una
relación en volumen de bolas a líquido de molienda comprendida
dentro del margen de 2:1 a 1:1,25 durante un tiempo suficiente
para producir un adelgazamiento sustancial del polvo de aluminio
que se trata y para producir polvo en escamas de aluminio que
tiene partículas individuales caracterizadas por superficies li-
10 sas y planas y por una forma generalmente redondeada.

El polvo en escamas de aluminio producido de acuerdo
con la presente invención se prepara convenientemente a partir
de polvo sustancialmente esférico producido por atomización. La
relación en volumen de bolas a polvo en el molino de bolas ro-
15 tativo es ventajosamente al menos 20:1 y puede ser hasta 75:1,
y también la relación en volumen de bolas a líquido en el molino
es con preferencia sustancial ente 1:1. Las bolas utilizadas
son preferiblemente de acero y tienen preferiblemente un diá-
metro medio que no excede sustancialmente de 8 milímetros.
20 Se consigue una alta reflectividad especular (R_g) con un tiem-
po de molienda relativamente corto, del orden de 1 a 2 horas
o menor aún. Si se continúa la molienda durante un tiempo de-
masiado largo, el producto en escamas se puede adelgazar hasta
tal punto que comience a dejar pasar la luz a su través, con
25 una disminución simultánea de la reflectividad especular.



413008

El polvo de aluminio adecuado para tratamiento por el método de la invención es preferiblemente de un tipo que tienen una forma sustancialmente esférica. El tamaño medio de partícula del material de partida puede variar desde 4 a 300 micras. En aquellos casos en que se desea un producto en escamas de pequeñas dimensiones, por ejemplo un producto en escamas con un tamaño de partícula menor de 44 micras, se prefiere emplear un polvo de partida fino, por ejemplo de tamaño medio de 6 micras. Cuando se desean escamas de producto de mayor tamaño, pueden emplearse polvos de partida de mayores dimensiones. Deseablemente, el método de molienda utilizado es tal que ejerce principalmente una acción de aplastamiento o formación de escamas sobre el polvo de partida. El líquido de molienda empleado es preferiblemente un material hidrocarburado líquido ligero denominado "disolvente de origen petrolífero" que tiene usualmente una densidad relativa de 0,7 a 0,8 a 15,6°C. Pueden emplearse otros materiales hidrocarbурados líquidos, como apreciarán los expertos en la técnica. El lubricante es preferiblemente ácido esteárico, pero se pueden emplear otros ácidos grasos tales como ácido oleico o ácido erúcico, siendo la cantidad de lubricante preferiblemente de 0,5 a 5%, por ejemplo aproximadamente 1%, en peso referida al polvo que se trata. Se encuentra que cuando se utiliza ácido esteárico como lubricante con polvo de aluminio, el polvo en escamas producido está recubierto con estearato de aluminio generado aparentemente in situ durante el tratamiento.. El producto de pol-



413008

vo en escamas se envasa generalmente en mezcla con una pequeña cantidad de disolventes de origen petrolífero en forma de una pasta. Si se desea, se puede eliminar el exceso de disolventes de origen petrolífero, y el producto en escamas se puede someter a una operación de pulimentación para mejorar todavía más su reflectividad especular. Las partículas del polvo en escamas producido tienen superficies lisas y planas, y una forma generalmente redondeada con bordes suaves. Preferiblemente tienen un espesor no mayor de 1 micra y una reflectividad especular de al menos 70% y más preferiblemente de al menos 80%. El polvo en escamas de aluminio se puede incorporar en pinturas, en cuyo caso la pintura tendrá mayor poder cubriente y/o reflectividad especular mejorada con relación a una pintura que incorpore polvo en escamas de aluminio molido convencionalmente en molino de bolas.

El brillo o reflectividad de los pigmentos de tipo de escamas se puede evaluar cualitativamente frotando simplemente una cantidad del pigmento en la palma de la mano y observando el efecto de color resultante. Ensayos más complicados implican el empleo de una célula fotoeléctrica para medir la cantidad de luz procedente de una fuente de luz normalizada reflejada por una superficie cubierta con un material en escamas a ensayar. El espesor de los pigmentos en escamas se puede medir por un ensayo de recubrimiento de agua, normalizado y sencillo, basado en el área cubierta por una monocapa de escamas que tiene un peso dado.



-9 MAY 1957

413008'

Tal ensayo se describe, por ejemplo, en "Aluminum Paint and Powder", por J.D. Edwards y R.I. Wray, 3ª edición, Reinhold Publishing Corp., Nueva York (1955), en las páginas 18 a 21. El pigmento en escamas de aluminio más brillante de origen co-

5 mercial que ha llegado a conocimiento de los autores de la presente invención, exhibía una reflectividad especular (R_e) de 67,6% cuando se midió por un ensayo que comprendía preparar una monocapa de las escamas a medir suspendiendo las escamas sobre una superficie de agua, haciendo incidir un rayo de luz con

10 un ángulo de incidencia de 60° , procedente de una fuente de luz normalizada, y midiendo la intensidad del rayo de luz reflejado por medio de una célula fotoeléctrica. El sistema se calibró utilizando una muestra de lámina de acero pulimentada recubierta con un depósito electrolítico de níquel brillante recubierto a

15 su vez electrolíticamente con 381 milésimas de micra de cromo normalizado. Estas escamas exhibían un recubrimiento de agua por el ensayo antes mencionado de aproximadamente 5100 centímetros cuadrados por gramo, lo que representaba un espesor medio de escamas de aproximadamente 0,73 micras. El material tenía un tamaño

20 de partícula cuyo 98% era de un tamaño menor de 44 micras. Otros pigmentos de tipo de escamas de origen comercial que han ensayado los autores de la presente invención por los medios que anteceden, exhibían, respectivamente, una reflectividad de 50,1%, un recubri-

25 miento de agua de 4140 centímetros cuadrados por gramo (un espesor medio de escamas de 0,89 micras) y un tamaño de partícula cuyo

413008



99% era de un tamaño menor de 44 micras, y una reflectividad de 49%, un recubrimiento de agua de 3720 centímetros cuadrados por gramos (un espesor medio de escamas de 0,99 micras) y un tamaño de partícula menor de 44 micras.

5 Con objeto de dar a los expertos en la técnica una mejor comprensión de la invención, se dan los ejemplos siguientes de preparación de polvo en escamas de aluminio:

EJEMPLO I

10 Se llevaron a cabo dieciséis operaciones en las cuales se molió polvo de aluminio en un molino de bolas rotativo convencional que comprendía un cilindro de acero de 30 cm de diámetro y 15 cm de longitud que se hacía girar a una velocidad subcrítica de 45 r.p.m. En todas y cada una de las operaciones,
15 el líquido de molienda utilizado estaba constituido por disolventes de origen petrolífero que tenían una viscosidad de 9,25 centipoises y una densidad relativa de 0,77, y se empleó como lubricante ácido esteárico en una cantidad de 1% referida al peso de polvo de aluminio. Se emplearon dos tipos de polvo
20 de aluminio atomizado comercialmente. Las operaciones Núms. 1 a 11 de la Tabla I se efectuaron utilizando polvo ("Alcan" MD-201) que tenía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 17 micras, medido en el Clasificador de Sub-Tamaños ("Fisher Sub Sieve Sizer", F.S. S.S.) y las
25 operaciones Núms. 12 a 16 se llevaron a cabo utilizando pol-

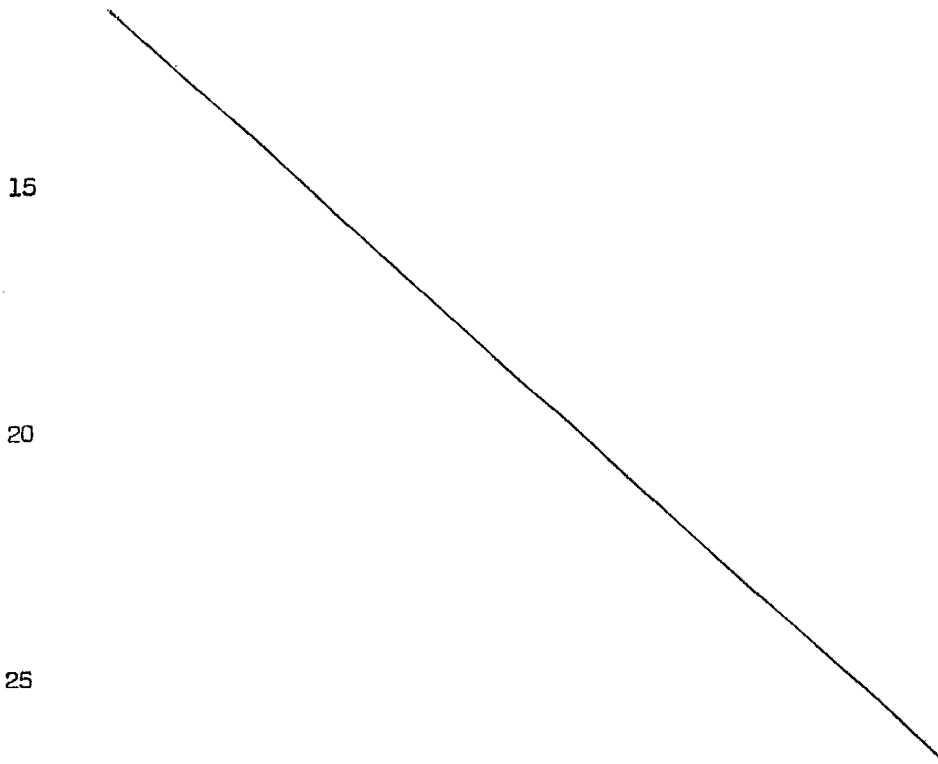
413008



vo ("Alcan" MD-X65) que tenía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 6,4 micras. Se emplearon bolas de acero de cementación AISI 1018 y la relación de bolas a polvo, el tamaño de las bolas y el tiempo de molienda se hicieron variar como se muestra en la

5 Tabla 1. Una vez completada cada operación, se determinaron la reflectividad y el recubrimiento de agua, y a partir de éste el espesor de las escamas del producto de polvo en escamas obtenido. Se tamizaron todos y cada uno de los polvos producidos para determinar el porcentaje de los mismos que tenía un tamaño menor de 44

10 micras. Los resultados de las operaciones se resumen en la Tabla 1 a continuación.



30.4.73

413008



TABLA 1

Opera- ción Núm.	Peso de Bolas (kg)	Volumen de líquido (cm ³)	Peso de Polvo (gramos)	Volumen del molino ocupado (%)	Relaciones en Volumen		Diáme- tro de las bolas (mm)
					Bolas/Polvo	Bolas/Líquido	
1	11,444	1456	98,28	34,9	40:1	1:1	3,2
2	11,444	1456	98,28	34,9	40:1	1:1	7,9
3	11,444	1456	65,50	34,8	60:1	1:1	7,9
4	11,444	1456	98,28	34,9	40:1	1:1	3,2
5	14,451	1456	98,28	40,0	50:1	1,25:1	3,2
6	9,432	1500	81,00	32,4	40:1	1:1,25	3,2
7	11,444	1456	98,28	34,9	40:1	1:1	3,2
8	11,444	728	65,50	26,2	60:1	2:1	3,2
9	11,444	728	98,28	26,3	40:1	2:1	3,2
10	11,444	1092	98,28	30,6	40:1	1,33:1	3,2
11	11,444	1456	131,00	35,3	30:1	1:1	3,2
12	11,444	728	65,50	26,2	60:1	2:1	7,9
13	11,444	728	98,28	26,3	40:1	2:1	7,9
14	11,444	1456	98,28	34,9	40:1	1:1	3,2
15	11,444	1456	65,50	34,8	60:1	1:1	3,2
16	11,444	1456	98,28	34,9	40:1	1:1	3,2

413008



TABLA 1 (continuación)

Operación Núm.	Tiempo de molienda (horas)	Reflecti- vidad es- pecular (%)	Recubri- miento de agua (cm ² /g)	Espesor (micras)	% de Partículas menores de 44 micras
1	2	83,2	3.275	1,13	60
2	3	81,3	3.740	0,99	30
3	3	77,6	4.560	0,81	30
4	3	83,2	3.120	1,19	75
5	3	79,4	3.175	1,17	85
6	3	81,2	3.000	1,23	65
7	1	83,2	3.000	1,23	75
"	4	81,3	5.000	0,74	50
"	5	79,4	4.900	0,75	30
"	6	79,4	5.600	0,66	25
"	7	75,8	6.640	0,56	25
"	8	75,8	5.800	0,64	20
8	2	77,6	4.600	0,80	60
"	3	79,4	4.800	0,77	50
9	2	81,3	4.400	0,84	60
"	3	79,4	6.100	0,60	45
10	3	83,2	3.600	1,0	50
11	2	83,1	3.340	1,10	-
12	3	70,8	7.700	0,48	65
13	3	69,2	7.400	0,45	70
14	2	66,1	6.470	0,57	85
15	3	60,3	9.400	0,39	95+
16	1/2	69,1	3.200	1,15	98
"	1	70,8	5.500	0,67	98
"	1 - 1/2	70,8	6.100	0,61	95
"	3	66,1	11.000	0,31	95

413008



Los datos de la Tabla 1 muestran que se obtuvieron productos en escamas que tenían una mayor reflectividad cuando se empleó el tamaño de polvo inicial mayor. La reflectividad era especialmente alta cuando el producto en escamas tenía un espesor de aproximadamente 1 micra. En general, la reflectividad óptima se obtuvo utilizando el polvo de partida de grano más grueso, y el recubrimiento de agua ótimo se obtuvo utilizando el polvo de partida más fino. Los resultados indican también que, por una selección adecuada de las condiciones de molienda, se puede obtener fácilmente por el método de la invención polvo en escamas de aluminio que tiene una reflectividad especular mayor de 80%, un recubrimiento de agua que excede de 7000 cm²/g o una combinación de una reflectividad especular que excede de 70% con un recubrimiento de agua que excede de 7600 cm²/g.

El análisis por regresión de los resultados de la Tabla 1 dió la siguiente ecuación para la reflectividad:

$$R_e = 91,86 - 0,235 B/P - 12,326 (\text{Factor de tipo de polvo}) - 0,1117 (\text{tiempo})^2$$

donde:

- R_e = reflectividad especular en %,
 - B/P = relación en volumen de bolas/polvo,
 - Factor de tipo de polvo = 0 para MD-201, y 1 para MD-X65,
 - Tiempo = tiempo de molienda en el molino de bolas, en horas,
- En molinos de mayor tamaño, podría anticiparse que el tiempo de molienda requerido sería menor, pero se adelanta



413008

que será válida, sin embargo, una ecuación análoga.

La ecuación arriba indicada confirma que la relación de bolas a polvo afecta de modo importante a la reflectividad del producto.

5 En otras operaciones realizadas en condiciones similares a las de la operación Núm. 18, pero con relaciones de bolas a polvo de 10:1 y 5:1, es decir, fuera del campo de la presente invención, se obtuvieron valores de R_p de 77,6% y 63,7%, respectivamente, con espesores medios de polvo en escamas de
10 2,01 y 3,29 micras. En ambos casos, el recubrimiento de agua fue deficiente. Estos valores se consideraron como insatisfactorios globalmente, y constituyen una confirmación adicional de que la relación de bolas a polvo debe ser al menos de 15:1.

15 El efecto del tiempo de molienda en la reducción del espesor del polvo producido, con la pérdida consiguiente de reflectividad especular debida a la translucidez del polvo, se indica en el Ejemplo II siguiente.

EJEMPLO II

20 Se tamizó un polvo de aluminio atomizado comercial para separar del mismo las partículas que tenían un tamaño menor de 44 micras. Estas partículas de tamaño menor de 44 micras se molieron durante 10 horas utilizando el mismo molino y los mismos tipos de bolas descritos anteriormente, utilizando una relación en volumen de líquido a polvo de 33,5:1 y una adición de 1%
25



413008

en peso de ácido esteárico en calidad de lubricante. Al final de la segunda hora y de las horas sucesivas después de ésta durante el transcurso de la operación, se retiró del molino cierta cantidad del producto de polvo en escamas para comprobar la reflectividad y el espesor determinado por recubrimiento de agua. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente:

TABLA 2

Tiempo de Tratamiento (Horas)	R _e (%)	Recubrimiento de agua (cm ² /g)	Espesor (micras)
2	70,8	4.760	0,77
3	75,9	6.900	0,53
4	72,4	7.440	0,49
5	67,8	7.800	0,47
6	58,9	11.950	0,31
7	55,0	13.000	0,29
9	57,5	15.600	0,23
10	57,5	15.610	0,23

Puede verse que la reflectividad alcanzó un valor máximo al cabo de aproximadamente 3 horas de tratamiento, y que el tratamiento posterior redujo tanto la reflectividad especular como el espesor de las escamas, mientras que el recubrimien



413008'

to de agua continuó aumentando hasta valores muy notables. Se
apreció una cierta transmisión de la luz a través de las esca-
mas que tenían un espesor de aproximadamente 0,23 micras. Sin
embargo, tales productos pueden tener una utilidad mejorada en
5 acabados policromáticos para automóviles en los que la reflec-
tividad proporciona "destellos", "centelleo" y "flop" para una
cantidad dada de escamas añadida, mientras que un alto poder cu-
briente y un espesor bajo proporcionan brillo y poder colorante
mejorados con "espolvoreo" reducido debido a la protrusión de
10 las escamas a través de la superficie, todo ello combinado con
una economía mejorada.

EJEMPLO III

El material procedente de la operación Núm. 1
15 del Ejemplo I se tamizó para separar las partículas mayores de
30 micras, y se determinaron como antes la reflectividad espe-
cular y el recubrimiento de agua de las partículas finas restan-
tes. Los resultados se comparan en la Tabla 3 siguiente con los
correspondientes al material procedente de la operación Núm. 1
20 que se había tamizado para separar las partículas mayores de 44
micras.

25

30.4.73

413008

TABLA 3

Tamaño medio de las escamas (dimensión mayor en micras)	R_e (%)	Recubrimiento de agua (cm^2/g)	Espesor (micras)
Menor de 44	83,2	3.275	1,13
Menor de 30	80,0	4.100	0,90

Los datos mostrados en la Tabla 3 precedente ilustran que la reflectividad especular se retuvo en gran proporción incluso con partículas de tamaño pequeño.

EJEMPLO IV

Algunos de los productos en escamas obtenidos como se ha descrito en el Ejemplo I se sometieron a análisis por tamizado, con los resultados que se indican en la Tabla 4 siguiente.



413008

TABLA 4

Opera- ción Núm.	Intervalo de Tamaños (micras)					
	> 74	de 74 a 44	de 44 a 30	de 30 a 20	de 20 a 10	< 10
	%	%	%	%	%	%
2	31,2	34,4	20	11,1	3,3	-
9	44,7	23	17,2	13,4	1,7	-
12	5	3	20	26	40,6	5,4
16	2,6	4,4	7,8	17,5	60,4	7,4

Las distribuciones de intervalo de tamaños pro-
ducidas directamente como se expresa en la Tabla 4 indican que
los productos en escamas se pueden utilizar directamente en mu-
chas aplicaciones o pueden clasificarse por tamaños para propor-
cionar partículas de tamaño especial que cumplen exigencias de
determinadas aplicaciones.

La alta reflectividad especular conseguida en
los productos en escamas obtenidos de acuerdo con la invención
es debida en parte a la forma redondeada en líneas generales de
los productos en escamas, los cuales tienen superficies lisas,
casi exentas de defectos, y planas, relativamente exentas de par-
tículas incrustadas o detritus, y bordes suaves. En comparación,
la forma de un producto en escamas comercial considerado como de



413008

alta reflectividad es relativamente más de forma irregular y de configuración superficial más rugosa que la del producto en escamas obtenido de acuerdo con la invención.

5 Los productos en escamas de aluminio obtenidos de acuerdo con la invención tienen utilidad no sólo en pinturas de base aceite o agua, tintas y suministros para artistas como materiales de pigmento, sino también para la producción de efectos decorativos en baldosas, plásticos en lámina, por ejemplo, plásticos vinílicos, artículos de caucho tales como cos
10 tados de neumáticos, vidrio, utensilios de hierro esmaltado, o productos cerámicos blancos. Las escamas de aluminio se pueden utilizar para producir recubrimientos de polvo para aplicaciones en muebles o artículos textiles, y para productos de construcción tales como pinturas para techos. Como las escamas de aluminio
15 no son tóxicas, se pueden utilizar en aplicaciones cosméticas que incluyen barnices para uñas y lápices de labios. Las escamas se pueden anodizar y colorear para conseguir efectos decorativos especiales.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 27 de Marzo de 1972, bajo el N° 238375, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30.4.73

413008



REIVINDICACIONES

5 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 1ª.- Un método para producir polvo en escamas de aluminio reflectante que comprende moler en húmedo en molino de bolas rotativo polvo de aluminio en presencia de un líquido de molienda y un lubricante con una relación en volumen de bolas, a polvo que se trata de al menos 15:1, y con una relación en volumen de bolas a líquido de molienda comprendida en el margen de 2:1 a 1:1,25 durante un tiempo suficiente para producir un adelgazamiento sustancial del polvo de aluminio que se trata y para producir polvo en escamas de aluminio que tiene partículas individuales caracterizadas por superficies lisas y planas y por una forma redondeada generalmente.

20 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la relación en volumen de bolas a polvo no excede de 75:1.

25 3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que la relación en volumen de bolas a líquido de molienda es sustancialmente 1:1.



413008

4ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el líquido de molienda es un material hidrocarburado líquido ligero.

5 5ª.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el polvo de aluminio que se trata tiene un tamaño medio de partícula comprendido en el margen de 4 a 300 micras.

10 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que las bolas son bolas de acero

7ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en donde las bolas tienen un diámetro medio que no excede sustancialmente de 8 milímetros.

15 8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el tiempo de molienda no excede de 2 horas.

9ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el lubricante es un ácido graso.

20 10ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el lubricante es ácido esteárico.

11ª.- Un método de producir polvo en escamas de aluminio reflectante.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

21.9.73

- 20 -





413008

antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

20 de Septiembre de 1973

P. A.

21.9.73

BPD/.