

23 ENE. 1975  
P. - 59.235

432834

Case CPE 3627

Int. Cl. B01J

CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

11 OCT. 1976

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres EC2Y

9BU, Inglaterra

por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR  
ZIEGLER SOBRE SOPORTE"

(Clase Internacional B01j)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un catalizador Ziegler sobre soporte, y al empleo del catalizador en la polimerización de olefinas.

5 Es sabido desde hace mucho tiempo que las olefinas, tales como el etileno, pueden polimerizarse poniéndolas en contacto, en condiciones de polimerización, con un catalizador que comprende un compuesto de un metal de transición, por ej. tetracloruro de titanio, y un co-catalizador o activador, por ej. un compuesto organometálico tal  
10 como trietil-aluminio. Los catalizadores de este tipo se denominan en general catalizadores Ziegler, y así se denominarán en toda la Memoria descriptiva. El catalizador y el co-catalizador conjuntamente se llamarán catalizadores  
15 Ziegler activados. Es sabido también depositar estos catalizadores sobre materiales de soporte tales como carburo de silicio, fosfato de calcio, o carbonato de magnesio o de sodio. Más recientemente, se ha encontrado que pueden prepararse catalizadores del tipo Ziegler sobre soporte ha-  
20 ciendo reaccionar un compuesto de un metal de transición con un soporte sólido que comprende un hidroxicloriguro de un metal bivalente. Este tipo de catalizador, juntamente con un co-catalizador convencional, forma un catalizador de  
25 Ziegler útil activado sobre soporte. (Véase Memoria descriptiva de la Patente Británica nº 1.024.336). También es cono-

cido polimerizar olefinas empleando un catalizador de Ziegler activado sobre soporte, que comprende un hidruro o compuesto organometálico de un metal del Grupo I, II ó III del Sistema periódico como activador, y, como catalizador Ziegler sobre soporte, el producto obtenido poniendo en contacto un tetrahalogenuro de titanio con un soporte que comprende un halogenuro anhidro de magnesio o zinc, en una forma activa en la que la línea de difracción de mayor intensidad del espectro de rayos X en polvo está sustituida por un halo de menor intensidad, y/o que tiene una superficie específica mayor de 3 metros cuadrados por gramo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador Ziegler sobre soporte perfeccionado.

Según ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un catalizador Ziegler sobre soporte, que comprende calentar conjuntamente, a una temperatura en el intervalo de 150 a 1000°C, un material de soporte de óxido inorgánico seleccionado de sílice o un complejo de sílice, que tiene grupos hidroxilo superficiales quimisorbidos, y un compuesto de magnesio seleccionado de halogenuros de magnesio o alcóxidos de magnesio, e incorporar en el mismo un compuesto de un metal de transición.

La invención proporciona también un procedimiento de polimerización de 1-olefinas, que comprende poner en contacto el monómero, en condiciones de polimerización, con el

catalizador Ziegler sobre soporte de la presente invención, en presencia de un activador de catalizador Ziegler.

5 El material de soporte empleado en la preparación del catalizador es, adecuadamente, cualquier sílice o complejo de sílice en partículas y poroso que contiene al me-  
nos 50% en peso de sílice, por ej. sílice-alúmina, y que  
tiene grupos hidroxilo superficiales quimisorbidos. El ma-  
terial de soporte de óxido inorgánico contiene preferible-  
mente al menos 90% en peso de sílice, y, lo más preferible-  
10 mente, al menos 99% en peso de sílice. Las sílices y los complejos de sílice preferidos son los adecuados para uso en el conocido procedimiento Phillips para la polimeriza-  
ción de etileno (véanse, por ejemplo, Las Memorias descrip-  
tivas de las Patentes Británicas N<sup>os</sup>. 790.195; 804.641 y  
15 853.414; las patentes francesas N<sup>os</sup>. 2.015.128 y 2.015.130, y la Patente belga N<sup>o</sup>, 741.437). Se prefieren particular-  
mente las sílices y sílice-alúmina microesferoidales que  
tienen un diámetro medio de partículas en el intervalo de  
30 a 300  $\mu$ m, una superficie específica de 50 a 1000 metros  
20 cuadrados por gramo, y un volumen de poros (determinado por porosimetría con agua) de 0,5 a 3,5 cc/gramo. Preferible-  
mente, el material de soporte está sustancialmente seco,  
es decir exento de agua absorbida físicamente, antes del  
calentamiento con el compuesto de magnesio, y, lo más pre-  
25 feriblemente, se seca por calentamiento durante varias horas

en un horno a vacío a una temperatura en el intervalo de 70 a 150°C. Un calentamiento durante la noche a aproximadamente 110°C bajo vacío da normalmente un secado adecuado.

5 El volumen de poros se determina por porosimetría con agua como sigue. Una muestra del soporte se seca perfectamente por calentamiento a 500°C durante 5 horas. Se pesa con exactitud una muestra de aproximadamente 5 g. de la muestra seca, y se transfiere a un frasco de vidrio de tapón de rosca y cuello ancho, de 57 mililitros. Después se añade  
10 agua destilada con una bureta hasta haber añadido aproximadamente 0,3 ml. menos que el volumen de poros esperado. Se rosca la tapa, y el frasco se agita vigorosamente a mano durante 20 segundos, y después en un agitador de laboratorio durante 3 minutos, después de lo cual se deshace con una es-  
15 pátula cualquier grumo. Se añaden otros 0,1 ml. de agua de la bureta y se repite el proceso de agitación. El fondo del frasco se golpea después firmemente sobre la parte superior de la mesa 3 veces para consolidar la muestra, y el frasco se invierte entonces rápidamente. Si la muestra no fluye  
20 con facilidad, sino que se adhiere al fondo del frasco durante dos segundos o más, se ha alcanzado el punto final (o se ha pasado), en cuyo caso ha de repetirse la determinación usando una cantidad menor de agua en la primera adición. Si la muestra fluye libremente cuando se invierte el  
25 frasco, se añaden más porciones de 0,1 ml. de agua de la bureta, y se repite el proceso de agitación, hasta que se al-

canza el punto final. El volumen de poros por agua viene dado por la expresión  $c/w$ , donde  $c$  = volumen (ml.) de agua destilada empleada hasta el punto final, y  $w$  = peso (gramos) de muestra seca. La determinación se efectúa por duplicado, y se toma como volumen de poros el valor medio de los dos resultados.

El compuesto de magnesio empleado en el procedimiento de la presente invención es, adecuadamente, una sal de magnesio (por ej. un halogenuro), o un alcóxido, por ej.  $Mg(EtO)_2$ . Se prefiere el cloruro de magnesio, particularmente el material seco o anhidro.

El compuesto de metal de transición empleado para preparar el catalizador de la presente invención puede ser cualquiera de los compuestos de metales de transición conocidos como útiles para formar catalizadores Ziegler. Para este fin son especialmente útiles los halogenuros, halo-alcóxidos y alcóxidos de los metales de los grupos IVA, Va y VIA de la Tabla Periódica. Se prefieren particularmente los compuestos de titanio que tienen la fórmula general  $Ti(OR)_n(Cl)_{4-n}$ , donde  $n$  tiene cualquier valor de 0 a 4 inclusive, y R es un grupo alcohol que contiene preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo tetracloruro de titanio, tetraetilato de titanio, tetraisopropilato de titanio,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OiPr)_2Cl_2$ , o sus mezclas.

La cantidad de compuesto de magnesio utilizado en

la presente invención puede variar ampliamente. Es adecuado emplear suficiente compuesto de magnesio para dar una concentración de magnesio en el intervalo de 0,5 a 20%, y preferiblemente de 3 a 10%, con relación al peso de material de soporte.

5

La cantidad del compuesto de metal de transición utilizado es, adecuadamente, tal que da una concentración de metal de transición en el intervalo de 0,5 a 20%, y preferiblemente en el intervalo de 4 a 10%, con respecto al peso total de catalizador.

10

El compuesto de magnesio y el material de soporte pueden mezclarse y calentarse de cualquier manera que se desee. Por ejemplo, el compuesto de magnesio puede disolverse o prepararse en un disolvente, añadirse después al material de soporte, tras lo cual puede evaporarse el disolvente; o una mezcla del compuesto de magnesio en polvo y el material de soporte puede calentarse, por ejemplo en un lecho fijo o fluidizado; o bien el compuesto de magnesio y el soporte pueden triturarse o molerse conjuntamente; o el compuesto de magnesio puede fundirse en presencia del soporte, y la masa fundida solidificada puede pulverizarse después y calentarse de nuevo si se desea. Se prefiere que el compuesto de magnesio esté en estado anhidro antes del calentamiento. El calentamiento se efectúa preferiblemente calentando conjuntamente el compuesto de magnesio en forma

15

20

25

de polvo y el material de soporte a una temperatura en el intervalo de 150 a 1000°C, y lo más preferiblemente a 300 a 800°C. El tiempo de calentamiento puede variar ampliamente, por ejemplo de 1/2 a 10 horas, pero un calentamiento durante 1 a 5 horas da resultados satisfactorios. Preferiblemente, el compuesto de magnesio y el material de soporte se calientan en condiciones de lecho fluidizado. El gas fluidizante puede ser aire, pero preferiblemente es un gas inerte seco, por ejemplo nitrógeno seco.

5

El compuesto del metal de transición puede incorporarse en el catalizador de la presente invención usando cualquiera de las técnicas conocidas empleadas en la técnica para preparar catalizadores Ziegler sobre soporte. Preferiblemente, el producto del calentamiento conjunto del compuesto de magnesio y el material de soporte se calienta con el compuesto del metal de transición a una temperatura en el intervalo de 50 a 200°C. Esto puede efectuarse, por ejemplo, calentando una mezcla del producto antedicho y el compuesto de metal de transición, bien solos o en presencia de un disoluyente inerte o un disolvente del compuesto del metal de transición; o puede hacerse pasar el vapor de un compuesto volátil del metal de transición por un lecho calentado, por ej. un lecho fluidizado, de dicho producto. Se prefiere calentar el producto citado del calentamiento del compuesto de magnesio y el material de soporte, y el compuesto del metal

10

15

20

25

de transición, conjuntamente, a una temperatura en el intervalo de 70 a 100°C durante 0,5 a 5 horas, en presencia de un diluyente inerte o un disolvente del compuesto del metal de transición. Son diluyentes inertes adecuados (que en algunos casos son disolventes del compuesto del metal de transición), por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos saturados tales como el éter de petróleo, butano, pentano, hexano, heptano, metilciclohexano y ciclohexano, y los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, tolueno y xileno.

5  
10  
15  
20  
25

Preferiblemente, cualquier exceso del compuesto de metal de transición que quede en el catalizador después de la operación de incorporación se separa del catalizador, por ejemplo por lavado con disolventes, destilación u otras técnicas convenientes que no tengan un efecto perjudicial sobre el catalizador. Es preferible que el exceso de compuestos de titanio que tienen la fórmula  $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ , tal como se han descrito anteriormente, se extraigan lavando el catalizador varias veces con disolventes, tales como, por ejemplo, los que se enumeran en el párrafo anterior.

Todas las etapas de la preparación del catalizador se efectúan preferiblemente en ausencia de oxígeno o humedad.

Como es el caso con otros catalizadores Ziegler sobre soporte, el catalizador de la presente invención debe activarse con un activador de catalizador Ziegler. Los activadores de catalizadores Ziegler y los métodos de emplearlos para activar catalizadores de Ziegler son muy conocidos.

Son ejemplos de activadores de catalizadores Ziegler los derivados orgánicos o los hidruros de metales de los Grupos I, II, III y IV del Sistema Periódico. Se prefieren particularmente los trialcohol-aluminios o un halogenuro de alcohol-aluminio, por ej. trietil o tributilaluminio.

El procedimiento de polimerización según la presente invención puede aplicarse a la polimerización de 1-olefinas, por ej. etileno o propileno, o mezclas de olefinas, por ej. etileno con otras 1-olefinas, por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-penteno-1, 1,3-butadieno o isopreno. El procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno con hasta 40% en peso (basado en monómero total) de comonómeros, es decir una o más 1-olefinas distintas.

Las condiciones de polimerización pueden estar de acuerdo con las técnicas conocidas empleadas en la polimerización con catalizadores Ziegler sobre soporte. La polimerización puede efectuarse en fase gaseosa o en presencia de un medio de dispersión en el que es soluble el monómero. Como medio de dispersión líquido, puede emplearse un hidrocarburo inerte que es líquido en las condiciones de polimerización, o el mismo monómero o monómeros mantenidos en estado líquido bajo su presión de saturación. Si se desea, la polimerización puede efectuarse en presencia de hidrógeno gaseoso u otro

agente de transferencia de cadena para variar el peso molecular del polímero producido.

5 La polimerización se efectúa preferiblemente en condiciones tales que el polímero se produce en forma de partículas sólidas en suspensión en un diluyente líquido. En general, el diluyente se selecciona de entre parafinas y cicloparafinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono por molécula. Los diluyentes adecuados comprenden, por ejemplo, isopentano, isobutano y ciclohexano. Se prefiere el isobutano.

10 La polimerización puede efectuarse en condiciones continuas o discontinuas.

Los métodos de recuperar la poliolefina producida son muy conocidos en la técnica.

15 El catalizador de polimerización de la presente invención puede emplearse para fabricar polímeros y copolímeros de etileno de alta densidad, con elevada productividad, que tienen propiedades que los hacen adecuados para moldeo por inyección.

20 La invención se ilustra además por medio de los ejemplos siguientes.

25 En los Ejemplos, el índice de fluidez en estado fundido ( $MI_{2,16}$ ) y el índice de fluidez a alta carga ( $MI_{21,6}$ ) se determinaron según el método ASTM 1238, usando cargas de 2,16 kg. y 21,6 kg, respectivamente; las unidades son gramos por 10 minutos.

#### Ejemplos 1-4

Se secó  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durante la noche en un horno a vacío a  $150^\circ\text{C}$ . El contenido de agua correspondió entonces a  $\text{MgCl}_2 \cdot 1,12\text{H}_2\text{O}$ . Este material se molió y se tomó una fracción del tamiz de malla de 290-144 micras.

5

5,7 g. de  $\text{MgCl}_2 \cdot 1,12\text{H}_2\text{O}$  preparado como anteriormente se añadieron a 9,1 g de sílice Davison de Grado 951 (secada previamente durante la noche en un horno a vacío y mantenida fluidizada a la temperatura de secado durante 3 horas bajo un flujo de nitrógeno seco de 0,75 litros por minuto). El soporte de catalizador se almacenó bajo nitrógeno seco, y todas las operaciones posteriores se efectuaron bajo una atmósfera de nitrógeno seco.

10

Se añadieron isopropanol (5,58 g), tetraisopropilato de titanio (52,7 g) y tetracloruro de titanio (34,8 g) a una suspensión del soporte (10,8 g) en una fracción de hexano seco. La mezcla se sometió a reflujo durante 2 horas. El líquido que sobrenadaba se separó por decantación, y el material sólido se lavó con una fracción de 40 ml. de hexano seco, extrayéndose los líquidos de lavado por decantación. El lavado y la decantación se repitieron 10 veces. Finalmente se preparó una suspensión del catalizador en una fracción de hexano con un contenido de sólidos de 165,2 mg/ml.

15

20

Las polimerizaciones se efectuaron, bien en un autoclave de acero inoxidable agitado de 2,2 litros (A) o de

25

1 litro (B). La suspensión se añadió con una jeringa al reactor purgado con nitrógeno y mantenido a 30-40°C. Después se añadió triisobutil-aluminio, seguido de 1 litro (A) ó 500 ml. (B) de diluyente de isobutano. El reactor se calentó hasta que la presión del isobutano alcanzó 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos (58°C), y en ese momento se añadió hidrógeno (si se emplea). Un calentamiento adicional puso al reactor a la temperatura de polimerización (90°C), momento en que se añadió etileno hasta llevar la presión total del contenido del reactor a 42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Se añadió etileno continuamente para mantener esta presión durante la reacción. Las condiciones de polimerización y los resultados se resumen en la Tabla.

#### Ejemplos 5-6

Se secó sílice Davison de Grado 951 (20,0 g) a 150°C bajo vacío durante la noche. Etóxido de magnesio (15,1 g) que tenía un tamaño de partícula de malla de 346 a 144 micras se secó a 80°C bajo vacío durante la noche. La sílice y el etóxido de magnesio se mezclaron y se introdujeron en un horno de activación de lecho fluidizado, y se calentaron a 300°C durante 4,5 horas. El gas fluidizante era nitrógeno. El soporte contenía 12,2% de Mg. El soporte (6,5 g) se puso en suspensión con ciclohexano seco y desoxigenado (100 ml.) y después se añadieron isobutanol seco (6,3 ml.), tetraisopropilato de titanio (53,5 ml.), y tetracloruro de titanio (20,0 ml.): La mezcla se agitó bajo reflujo con purga de ni-

trógeno durante 2 horas, y el catalizador producido se lavó diez veces con ciclohexano para separar el titanio en exceso. Finalmente, se hizo una suspensión del catalizador en fracción de hexano, y tenía un contenido de sólidos de 128,2 mg/ml. El sólido contenía 6,9% de Mg, 22,2% de Cl y 4,4% de Ti en peso.

Las polimerizaciones se efectuaron en autoclaves agitados de acero inoxidable de 2,2 litros. La suspensión de catalizador se introdujo con jeringa en el reactor, que fue purgado con nitrógeno y mantenido a 30-40°C. Se añadió triisobutil-aluminio y después isobutano (1 litro). El reactor se calentó hasta que la presión del isobutano alcanzó un valor de 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Se añadió hidrógeno (si se emplea, véase la Tabla). Un calentamiento adicional llevó al reactor hasta la temperatura de polimerización (90°C) y se dejó entrar etileno hasta que la presión total del contenido del reactor llegó a 42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Se añadió continuamente etileno para mantener esta presión durante la polimerización.

20

25

TABLA

| Ejemplo | (véase texto) | Peso (g) de componente de catalizador sólido añeado | Vol (ml) de Al(iBu) <sub>3</sub> | Presión parcial de H <sub>2</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> ) | Presión parcial de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> ) | Duración del experimento (min.) | Productividad del catalizador (g/g/h.) | MI 2.16        | MIR            | Observaciones                       |
|---------|---------------|---|----------------------------------|---|--|---------------------------------|--|----------------|----------------|-------------------------------------|
| 1       | B             | 0,083   | 1,0                              | 0   | 12   | 25                              | 3.200                                  | -              | -              | MI 21,6, demasado bajo para medirlo |
| 2       | A             | 0,083   | 1,0                              | 11,5  | 15,7   | 60                              | 4.060                                  | 19,1*<br>17,1* | 32,1*<br>28,8* |                                     |
| 3       | A             | 0,083   | 1,0                              | 8,7   | 17,5   | 50                              | 7.410                                  | 9,83*<br>9,76* | 30,6*<br>32,9* |                                     |
| 4       | B             | 0,041   | 0,5                              | 0   | 26   | 13                              | 31.800                                 | -              | -              | MI 21,6, demasado bajo para medirlo |
| 5       | A             | 0,064   | 1,0                              | 0   | 26   | 46                              | 3.070                                  | -              | -              | MI 21,6, demasado bajo para medirlo |
| 6       | A             | 0,128   | 1,0                              | 8,7   | 17,5   | 37                              | 2.100                                  | 16,3*          | 30,9*          |                                     |

Observaciones: \* Tras homogenización en un molino junto con antioxidante.

- 1) La productividad del catalizador se expresa en g/g. de componente sólido del catalizador/h.
- 2) Todos los experimentos se efectuaron a una presión total de 42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, excepto el primero, en que la presión total era de 28 kg/cm<sup>2</sup> manométricos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 13 de Diciembre de 1973, con el número 57738/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

#### 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:

15

1ª.- Un procedimiento para la obtención de un catalizador Ziegler sobre soporte, que comprende calentar conjuntamente, a una temperatura en el intervalo de 150-1000°C, un material de soporte de óxido inorgánico seleccionado de entre sílice o un complejo de sílice que contiene al menos 50% en peso de sílice, y que tiene grupos hidroxilo superficiales quimisorbidos, y un compuesto de magnesio seleccionado de entre halogenuros de magnesio o alcóxidos de magnesio, e incorporar en el mismo un compuesto de un metal de transición.

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

16-1-75

en el que el material de soporte de óxido inorgánico es sílice o sílice-alúmina en partículas porosas.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el material de soporte de óxido inorgánico es sílice que tiene un tamaño medio de partículas en el intervalo de 30 a 300  $\mu\text{m}$ , una superficie específica de 50 a 1000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  y un volumen de poros de 0,5 a 3,5 mililitros por gramo.

10 4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, en el que el material de soporte de óxido inorgánico contiene al menos 90% en peso de sílice.

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de magnesio es cloruro de magnesio.

15 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto del metal de transición es un compuesto de titanio.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el compuesto de titanio tiene la fórmula general  $\text{Ti}(\text{OR})_n(\text{Cl})_{4-n}$ , donde  $n$  tiene cualquier valor de 0 a 4 inclusive, y R es un grupo alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el compuesto de titanio se selecciona de entre  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2\text{Cl}_2$  o sus mezclas.

5 9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de magnesio empleado es suficiente para dar una concentración de magnesio en el intervalo de 3 a 10%, basado en el peso del material de soporte.

10 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de metal de transición empleado es suficiente para dar una concentración de metal de transición en el intervalo de 4 a 10%, basado en el peso total del catalizador.

15 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento del material de soporte de óxido inorgánico y el compuesto de magnesio se efectúa a una temperatura en el intervalo de 300 a 800°C.

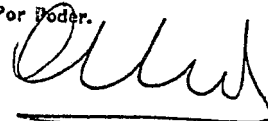
12ª.- Un procedimiento para la obtención de un catalizador Ziegler sobre soporte.

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

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

Madrid, 12. MAY 1976

P.A. Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



3-5-76  
VGD.