

Int. Cl.: C08G

13 DIC. 1976

441641

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención e nombre de:
Th. GOLDSCHMIDT AG., de nacionalidad ale
mana, domiciliada en 43 Essen, Goldschmidt
strasse 100 (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIEN
TO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE
RESINAS ENDURECIBLES DE UREA Y FORMALDE-
HIDO".

-----ooo000ooo-----

5 Les resinas de urea y formaldehído han encontrado,
por causa de la fácil asequibilidad de sus materias primas,
una amplia propogación como pegamentos, como resinas de im-
pregnación, para la producción de bandas de soporte recubier
tas con resina para el ennoblecimiento de superficies, espe-
cialmente de placas a base de materiales de madera, y provis
tas con materiales de carga, como mesas de moldeo por compre
sión.

10 El presente invento concierne a un procedimiento
para la preparación de soluciones de resinas endurecibles de
urea y formaldehído, especialmente para la impregnación de -
bandas de soporte para el recubrimiento de placas de materia

les de madera.

5 Acerca de procedimientos para la preparación de resinas de condensación previa de urea y formaldehído y acerca de las propiedades de las mismas, existe una extensa bibliografía, haciéndose referencia especialmente a la monografía recopilada de J. Scheiber "Chemie und Technologie der künstlichen Harze", edición 1943, páginas 333 y siguientes, y al correspondiente extracto en Houben-Weyl, volumen 14/2, páginas 319 y siguientes, edición 1963.

10 Las resinas de urea y formaldehído del estado conocido de la técnica tienen, no obstante, toda una serie de desventajas. Estas desventajas resultan especialmente del hecho de que las resinas de urea se endurecen totalmente con relativa lentitud por encima de un margen de pH de aproximadamente 4 pero, por debajo de un margen de pH de 4, tienden de modo relativamente repentino a experimentar un endurecimiento total más rápido y, por consiguiente, incontrolado. Si en calidad de agentes endurecedores latentes se utilizan los compuestos que conducen a una reacción demasiado intensamente ácida, se obtienen con facilidad, por lo tanto, a causa del endurecimiento demasiado rápido, productos de endurecimiento total que son muy frágiles y que en el caso de utilizarse para el ennoblecimiento de superficies de placas de materiales de madera proporcionan superficies susceptibles de agrietamiento. No obstante, si se utilizan agentes endurecedores que conducen a una reacción demasiado débilmente ácida, tal como por ejemplo lo hacen la mayor parte de las sales amónicas de ácidos orgánicos, han de aceptarse tiempos de endurecimiento relativamente largos o tem

15

20

25

peraturas de endurecimiento elevadas, y a pesar de ello se obtienen en muchos casos productos que, además de porciones de policondensación duroplásticas totalmente endurecidas contienen porciones de resina todavía no endurecidas de modo total.

5 Este comportamiento de endurecimiento trae consigo una serie de desventajas para la técnica de la utilización de las resinas. Mientras que, tal como ya se he mencionado, las resinas totalmente endurecidas con agentes endurecedores latentes con efecto fuertemente ácido tienen una tendencia a la fragilización,

10 y como consecuencia del endurecimiento total rápido al efectuar el ennoblecimiento de placas de materiales de madera a temperaturas de tratamiento por encima de 120°C no se obtiene ninguna superficie correcta e irreprochable, las resinas totalmente endurecidas con sales amónicas de ácidos carboxílicos tienen una

15 estabilidad relativamente pequeña frente al agua y a la temperatura, ya que la porción de resina todavía no endurecida totalmente es relativamente grande. El intento de mejorar las propiedades duroplásticas de las resinas de urea y formaldehído por medio de temperaturas de endurecimiento total más elevadas,

20 fracasa debido a la descomposición de las resinas de urea y formaldehído, que se pone de manifiesto claramente a temperaturas a partir de 130°C. La característica de endurecimiento arriba descrita de las resinas de urea y formaldehído perturba especialmente en el caso de utilizarse estas resinas para el

25 ennoblecimiento de superficies en prensas denominadas de ritmo corto, en las cuales la resina de urea y formaldehído puede ser sometida durante corto tiempo a temperaturas hasta de 150°C. -

Los tiempos de endurecimiento total previamente establecidos son demasiado cortos para transformar a las resinas plenamente al estado duroplástico. Por otro lado, las temperaturas de compresión ya son tan elevadas, que se hace apreciable de un modo perturbador la inestabilidad térmica de las resinas de urea y formaldehído.

El invento está basado en la misión de obtener una resina de urea cuya característica de endurecimiento esté constituida de manera tal que la resina pueda ser transformada de modo controlado cuantitativamente en el estado duroplástico en los tiempos previamente establecidos por la técnica de utilización. En este caso las propiedades de fluidez de la resina hasta llegar al endurecimiento total deben estar constituidas de modo tal que resulten superficies exentas de defectos. Además de ello, las resinas utilizadas deben tener una mejorada estabilidad frente al agua así como una suficiente estabilidad frente al agrietamiento, sin que se perjudiquen sus propiedades para impregnación, es decir humedecimiento y penetración a través de las fibras celulósicas del material de soporte.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que con un modo de preparación determinado se obtienen resinas de urea y formaldehído con estas propiedades.

El procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque a) se hace reaccionar una solución acuosa de urea y formaldehído en una proporción molar de 1:1,5 a 2,5 en presencia de 0,2 a 1,0 milimoles de un ácido aminosulfónico

y 20 a 100 milimoles de amoníaco (siempre referido a 1 ml de urea) a temperaturas de 70 hasta 95°C durante 10 a 30 minutos, hasta que la solución al 50% tiene a 20°C una viscosidad de 55 a 65 cP;

5 b) luego se añaden 0,8 a 10 milimoles de un ácido aminosulfónico, se mantiene con amoníaco un valor de pH de 4,0 a 4,5 durante un tiempo de reacción de 10 a 25 minutos a 70 hasta 95°C, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 80 a 110 cP, y finalmente a este producto de reacción

10 c) se añaden 40 a 200 milimoles de amoníaco así como 0,1 a 0,3 moles de urea y la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de 70 a 95°C durante 15 a 45 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 85 a 125 cP.

15 En la etapa a) se utilizan preferiblemente 0,5 a 0,7 milimoles de un ácido aminosulfónico, y 30 a 60 milimoles de amoníaco. La temperatura de reacción es de 85 a 92°C. El tiempo preferido de reacción se encuentra en un margen de 15 a 20 minutos.

20 Dado que el valor del pH durante la reacción se disminuye por la incorporación química de amoníaco, una variante preferida del procedimiento consiste en que en la etapa a) se añaden a la mezcla de reacción 0,2 a 1,5 milimoles de NaOH, - preferiblemente en forma de la solución acuosa. En tal caso - el contenido de NaOH es tan pequeño que no se sobrepasa un va-
25 lor de pH de alrededor de 8 (medido a 20°C). Este valor de pH garantiza, por un lado, una reacción por adición suficiente - mente rápida de formaldehído con urea y, por otro lado, se lo

gra que se reprima la reacción de formaldehído según Cannizzaro y sólo resulten cantidades secundarias de formiato de sodio que en caso contrario influyen tamponando. Las cantidades de formiato de amonio eventualmente formadas no perturban por el contrario, ya que en condiciones de compresión actúan como endurecedoras, pero de modo comprobable han resultado en una cantidad tan pequeña que todavía no se influye esencialmente sobre la característica de endurecimiento de la resina de urea de acuerdo con el invento.

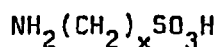
En la etapa b) los productos de reacción por adición formados en la etapa a) son sometidos a una condensación, aumentando al mismo tiempo el contenido de ácido aminosulfónico. De modo preferible se añaden a la carga 1,5 a 5,0 milimoles de un ácido aminosulfónico. La temperatura preferida de reacción se encuentra nuevamente en el margen de 85 a 92°C; el tiempo de reacción hasta alcanzar la deseada viscosidad se encuentra entre 15 y 20 minutos. Con el fin de impedir una disminución del valor del pH desde el margen de 4,0 a 4,5, se añade amoníaco en la cantidad necesaria a la mezcla de reacción. En tal caso se ha manifestado como especialmente ventajoso añadir a la mezcla de reacción 0,02 a 0,1 milimoles, preferiblemente 0,04 a 0,07 milimoles, de una amina terciaria soluble en agua, preferiblemente trietilamina. De este modo se puede disminuir esencialmente la adición de amoníaco, ya que por medio de la utilización de la amina terciaria es estabilizado el valor del pH.

En la etapa c) la condensación de la resina de urea y formaldehído se prosigue en un margen de pH de aproximadamen

te 6 a 7 (medido en una solución a 20°C). El ajuste del valor del pH se produce mediante la adición de 40 a 200 milimoles, de modo preferible 100 a 150 milimoles, de amoníaco. Además de ello se añaden a la mezcla de reacción también 0,1 a 0,3, 5 preferiblemente 0,2 a 0,25 moles, de urea. La condensación - posterior se efectúa a una temperatura situada preferiblemente entre 85 y 92°C. Para lograr la viscosidad deseada de 85 a 105 cP se necesita especialmente un tiempo de reacción de 20 a 25 minutos.

10 Es especialmente ventajoso reemplazar 1/3 hasta 2/3 del amoníaco a añadir en la etapa a) y/o en la etapa c) por cantidades equivalentes de urotropina. En este caso se puede considerar a la urotropina como la forma de liberación retardada del amoníaco, a partir de la cual se libera amoníaco gra 15 dualmente en las condiciones de la reacción.

Como ácido aminosulfónico son apropiados compuestos de la fórmula general



20 en donde x significa un número entero de 0 a 4.

En tal caso es especialmente ventajoso el compuesto en el cual X = 2, a saber ácido β-aminoetanosulfónico, que tam 25 bién es conocido con la designación de taurina, así como el - ácido amidosulfónico (x = 0).

Algunas medidas individuales de las mencionadas son enteramente conocidas para un técnico en la materia. Dentro - del marco del presente invento se reivindica por lo tanto pro

tección para la combinación según el invento de medidas de procedimiento individuales. Sólo por medio de esta combinación de acuerdo con el invento se hace posible obtener resinas con las propiedades deseadas.

Las resinas preparadas de acuerdo con el invento son autoendurecibles por causa de los ácidos incorporados químicamente. Su velocidad de endurecimiento puede ser ajustada a deseo por medio de cantidades adicionales de agentes endurecedores. Por lo tanto, puede ser acomodada también a las características de endurecimiento de otras resinas, por ejemplo resinas de melamina, de modo que se pueden someter a transformación sin ninguna dificultad bandas de soporte impregnadas o recubiertas con diferentes resinas. La capacidad de las resinas obtenidas para fluir es tan grande que se forman superficies correctas e irreprochables pero por otro lado la transformación al estado duroplástico se efectúa de un modo tan cuantitativo que se aumenta esencialmente la estabilidad frente al agua. Al mismo tiempo la estabilidad frente a la temperatura de las resinas totalmente endurecidas sube a aproximadamente 155°C. Por consiguiente, la descomposición de la resina de urea y formaldehído comienza sólo a una temperatura que se encuentra claramente por encima de la temperatura que adoptan las resinas en las prensas para ennoblecimiento. Una consecuencia de la acrecentada estabilidad frente a la temperatura son superficies más uniformes de las placas de materiales de madera ennoblecidas. Permanece conservada la estabilidad frente al almacenamiento de las resinas de urea y formaldehído de acuerdo con el invento así como de las bandas de soporte impregnadas y recubiertas

con ellas. Son correctas las propiedades para impregnación, es decir el comportamiento de penetración de las soluciones de resina en las bandas de soporte y en las fibras que forman las bandas de soporte.

5 En los siguientes ejemplos se describen con mayor detalle la preparación de las resinas de acuerdo con el invento así como las propiedades de estas resinas para la técnica de utilización.

EJEMPLO 1

10 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros, provisto con termómetro, refrigerante de reflujo, agitador y un dispositivo para la medición continua del valor del pH, se disponen previamente 584 g (7,2 moles) de una solución al 37% de formalina así como 1 g (2 milimoles) de una solución acuosa al 20%
15 de ácido amidosulfónico. Después de añadir adicionalmente 8 g (120 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco y 210 g (3,5 moles) de urea, ajustándose en la mezcla de reacción a 20°C un valor de pH de 8, la carga de reacción es calentada a 90°C y es mantenida a esta temperatura con buena
20 agitación. En el espacio de un tiempo de reacción de 10 minutos el valor del pH del medio de reacción, medido a 90°C, ha disminuído a 5,8. Por nueva adición de 8 g (120 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco se desplaza nuevamente el valor del pH al margen alcalino. Después de 10 minutos adicionales de tiempo de reacción, la mezcla de reacción tiene
25 a 20°C una viscosidad de 60 cP y es mezclada con 3 g (6 mili-

moles) de una solución acuosa al 20% de ácido amidosulfónico. En la mezcla de reacción se establece a 90°C un valor de pH de 3,8, que es aumentado a 4,4 a 90°C por adición de 3 g (45 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco. Con este valor del pH y a una temperatura de reacción de 90°C se mantiene la mezcla de reacción con buena agitación durante 20 minutos. Entonces la carga de reacción tiene a 20°C una viscosidad de 90 cP y un valor de pH 5,2. La mezcla de reacción es enfriada durante breve tiempo, es mezclada con 30 g (0,5 moles) de urea y 25 g (370 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco, resultando en la mezcla de reacción un valor de pH a 85°C de 6,5. La temperatura es aumentada de nuevo a 90°C y la carga es hecha reaccionar durante 20 minutos más a esta temperatura. La resina de urea y formaldehído incolora, transparente, enfriada a 20°C, tiene un valor de pH de 7,2 y una viscosidad de 95 cP.

200 partes en peso de la solución de resina de urea obtenida (contenido de cuerpos sólidos 53%) son mezcladas intensamente con 2 partes en peso de una solución al 50% de agente endurecedor, que consta de la sal de trietanolamonio del ácido para-toluenosulfónico y 2 partes en peso de un agente de desprendimiento (antiadherente) a base de aceite mineral (contenido de sustancia activa: 100%). Un papel de celulosa noble absorbente, pigmentado y blanco, con un peso por unidad de superficie de 80 g/m² es tratado con resina de modo conocido, de una manera tal que resulta una banda de soporte de papel impregnada y recubierta con un peso final de 200 g/m², con

un contenido de componentes volátiles de 6,5% de la banda de soporte tratada con resina. El contenido de componentes volátiles es la pérdida de peso que experimenta la banda de soporte de papel impregnada y recubierta con resina en el caso de un tratamiento a temperatura durante 10 minutos a 160°C.

Esta banda de soporte impregnada y recubierta con resina es utilizada para el ennoblecimiento superficial de una placa de virutas de 16 mm de grueso. Las condiciones de compresión son 3 minutos, 160°C junto a la placa calefactora de la prensa, una presión de compresión de 20 kp/cm², amortiguador de compresión de amianto, sin retroenfriamiento. Se comprime contra chapas de latón cromadas con un grado de brillo disminuido.

Resulta un recubrimiento superficial cerrado, uniformemente brillante, que se distingue por una especial estabilidad frente a ácidos minerales diluïdos, frente a agua y frente a la acción del vapor de agua.

Para la comprobación de la estabilidad mejorada frente a la temperatura de las resinas de urea y formaldehido de acuerdo con el invento se comprimen 5 capas de la película de resina de urea producida como antes se ha mencionado en una prensa de ritmo corto a diferentes temperaturas y con una presión de compresión de 50 kp/cm², con desmoldeo en caliente. Como índice de medición de la estabilidad frente a la temperatura de las resinas de urea de acuerdo con el invento se determina la temperatura con la cual, al efectuar el desmoldeo en caliente, no se produce ninguna exfoliación. Esta temperatura se encuentra en 155°C para la resina de urea descrita en -

este ejemplo. La temperatura correspondiente como índice de medición para la estabilidad frente al calor de la resina de urea y formaldehído del estado conocido de la técnica se encuentra entre 125 y 130°C.

5 EJEMPLO 2

En un sistema de aparatos análogo al del Ejemplo 1 se disponen previamente 650 g (8 moles) de una solución al 37% de formalina así como 1,9 g (3 milimoles) de una solución acuosa al 20% de ácido β -aminoetanosulfónico. Después de añadir 8 g (120 milimoles) más de una solución acuosa al 25% de amoníaco y 210 g (3,5 moles) de urea, ajustándose en la mezcla de reacción a 20°C un valor de pH de 8,2, la carga es calentada a 88°C y es mantenida a esta temperatura con buena agitación. En el espacio de un tiempo de reacción de 15 minutos el valor del pH del medio de reacción (medido a 88°C) disminuye a 5,6. Añadiendo adicionalmente 4 g (60 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco, la carga de reacción es mantenida en el margen débilmente ácido (6,5 a 6,8), hasta que la mezcla de reacción, después de un tiempo de reacción adicional de 10 minutos, tenga a 20°C una viscosidad de 55 cP. La carga es mezclada con 11,5 g adicionales (18 milimoles) de una solución al 20% de ácido β -aminoetanosulfónico, ajustándose en la mezcla de reacción a 88°C un valor de pH de 4,3. Para la estabilización del valor del pH se añaden a la carga 0,08 g (0,08 milimoles) de trietilamina. En estas condiciones previamente establecidas la carga es sometida a la reacción de condensación

durante 15 minutos hasta alcanzarse una viscosidad de 100 cP. Entonces la mezcla de reacción es enfriada brevemente, se mezcla con 20 g (0,33 moles) de urea y con 12 g (180 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco, resultando en la
5 mezcla de reacción un valor del pH de 6,3 a 82°C. La temperatura es aumentada nuevamente a 88°C y la carga es llevada a reacción a esta temperatura durante 25 minutos adicionales. La resina de urea y formaldehído incolora y transparente, enfriada a 20°C, tiene un valor de pH de 6,9 y una viscosidad de 105 cP.

10 De modo análogo al del Ejemplo 1, esta resina de urea y formaldehído es utilizada para impregnar y recubrir una banda de soporte de papel con un peso por unidad de superficie de 80 g/m². La banda de soporte impregnada y recubierta con resina, que se ha obtenido, que posee un contenido de componentes
15 volátiles de 6,0%, es utilizada para el recubrimiento de una placa de virutas de 16 mm de grueso. Las condiciones de compresión son 8 minutos, 145°C junto a la placa calefactora de la prensa, una presión de compresión de 20 kp/cm², amortiguador de compresión de amianto y retroenfriamiento. Se comprime
20 contra chapas de latón de elevado brillo y cromadas.

Resulta un recubrimiento superficial de elevado brillo y uniforme, que se distingue por una buena estabilidad frente al agua, frente al vapor de agua y frente a ácidos minerales diluídos.

25 La comprobación de la mejorada estabilidad frente al calor de modo análogo al del Ejemplo 1 conduce a un límite de temperaturas, con el que no se puede comprobar justamente nin-

guna exfoliación, de 150°C.

EJEMPLO 3

En un sistema de aparatos análogo al del Ejemplo 1 se disponen previamente 584 g (7,2 moles) de una solución al 37% de formalina así como 2 g (4 milimoles) de una solución acuosa al 20% de ácido amidosulfónico. Tras añadir adicionalmente 0,8 ml (2,5 milimoles) de una lejía de sosa 3 M así como 8 g (120 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco y 210 g (3,5 moles) de urea se establece en la mezcla de reacción a 20°C un valor de pH de 8,3. Se calienta a 90°C. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos el valor del pH ha disminuído a 6,2 y por adición de 24,8 g (45 milimoles) de una solución acuosa al 25% de urotropina se desplaza el valor del pH nuevamente al margen alcalino. Después de un tiempo de reacción adicional de 10 minutos la mezcla de reacción tiene a 20°C una viscosidad de 60 cP y es mezclada con 2 g (4 milimoles) de una solución acuosa al 20% de ácido amidosulfónico así como con 0,06 g (0,06 milimoles) de trietilamina. En la mezcla de reacción se ajusta a 90°C un valor del pH de 4,2. Con este valor del pH la mezcla de reacción es mantenida durante 20 minutos. Es necesaria una corrección del valor del pH después de un tiempo de reacción de 10 minutos, utilizando 4 g (60 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco. Entonces la carga de reacción tiene a 20°C una viscosidad de 95 cP, con un valor de pH de 4,1. Entonces la carga está débilmente enfriada y es ajustada a un valor de pH de 6,7 con

8 g (120 milimoles) de una solución acuosa al 25% de amoníaco y 33 g (60 milimoles) de una solución acuosa al 25% de urotropina, y se agregan adicionalmente 30 g más (0,5 moles) de urea. La temperatura es aumentada nuevamente a 90°C y la carga es llevada a reaccionar a esta temperatura durante 25 minutos adicionales. La resina de urea y formaldehído incolora, transparente, enfriada a 20°C, tiene un valor de pH de 7,1 y una viscosidad de 100 cP.

La resina de urea y formaldehído preparada de acuerdo con este ejemplo es sometida, de modo análogo al del Ejemplo 1, a un experimento en cuanto a la técnica de utilización. Esta investigación condujo a los resultados de ensayo que se especifican en el Ejemplo 1.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de soluciones de resinas endurecibles de urea y formaldehído, especialmente para la impregnación y recubrimiento de bandas de soporte, para el ennoblecimiento superficial de placas de materiales de madera, caracterizado porque a) se hace reaccionar una solución acuosa de urea y formaldehído en una proporción molar de 1:1, .5 hasta 2,5 en presencia de 0,2 a 1,0 milimoles de un ácido aminosulfónico y 20 a 100 milimoles de amoníaco (en cada caso referido a 1 mol de urea) a temperaturas de 70 a 95°C durante 10 a 30 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C -

una viscosidad de 55 a 65 cP; b) luego se añaden 0,8 a 10 milimoles de un ácido aminosulfónico, se mantiene con amoníaco un valor de pH de 4,0 a 4,5 durante un tiempo de reacción de 10 a 25 minutos a 70 hasta 95°C, hasta que la solución al 50% posea a 20°C una viscosidad de 80 a 110 cP, y finalmente se añaden a este producto de reacción c) 40 a 200 milimoles de amoníaco así como 0,1 a 0,3 moles de urea, y la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de 70 a 95°C durante 15 a 45 minutos, hasta que la solución al 50% tenga a 20°C una viscosidad de 85 a 125 cP.

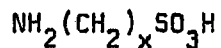
2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque a la carga de reacción de la etapa a) se añaden 0,2 a 1,5 milimoles de NaOH.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la carga de reacción de la etapa b) se añaden 0,02 a 0,1 milimoles de una amina terciaria soluble en agua.

4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la carga de reacción se añade tritilamina.

5.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se reemplaza 1/3 hasta 2/3 del amoníaco que ha de ser añadido en la etapa a) y/o en la etapa c) por cantidades equivalentes de urotropina.

6.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de ácido aminosulfónico se utiliza uno con la fórmula.



en que x es un número entero de 0 a 4.

5 7.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza ácido β -aminocetanosulfónico.

8.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza ácido amidosulfónico.

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES DE RESINAS ENDURECIBLES DE UREA Y FORMALDEHIDO".

10 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 OCT 1975
CARLOS FERNANDEZ CARDELAN
P P

