



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	21	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	22	4.12.75

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO		

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F	

㉒ TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO A BASE DE POLITETRAFLUORETILENO.

㉓ SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25 Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS 16ème Francia.

㉔ INVENTOR (ES)
Maurice Troussier y Huynh Van Lang. franceses.

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1           Esta invención se refiere a composiciones a base de  
politetrafluoretileno, que contienen además como coadyuvan-  
tes esenciales el poli(fluoruro de vinilideno) y litina. Es-  
5           tas composiciones permiten realizar revestimientos de polite-  
trafluoretileno que se adhieren fuertemente a diversos tipos  
de substratos.

          Se sabe como aplicar sobre superficies metálicas o de  
otro tipo unos revestimientos de politetrafluoretileno con  
el fin de beneficiarse de las propiedades antiadherentes de  
10           este polímero. Estos revestimientos son especialmente inte-  
resantes en el campo de los utensilios culinarios.

          Sin embargo, como consecuencia de las mismas propie-  
dades del politetrafluoretileno, los revestimientos normal-  
mente obtenidos con esta resina presentan una adherencia me-  
15           diocre a los substratos sobre los que son aplicados.

          Pero esta adherencia puede ser mejorada incluyendo en  
las composiciones de revestimiento ciertos coadyuvantes lla-  
mados de agarrado.

          Aunque se han propuesto numerosas composiciones que  
20           contienen agentes de agarrado para realizar revestimientos  
adherentes de politetrafluoretileno, al parecer solamente dos  
tipos de composición han experimentado un verdadero desarro-  
llo industrial. Se trata de composiciones que contienen una  
mezcla de ácido crómico y ácido fosfórico y composiciones que  
25           contienen polisilicatos de litio.

          Las composiciones que contienen una mezcla de ácido  
crómico y ácido fosfórico están descritas en particular en  
la patente estadounidense nº 2.562.118. Se obtienen a par-  
tir de una dispersión acuosa de politetrafluoretileno, la  
30           mezcla ácida antes citada y eventualmente otros coadyuvantes

1 tales como agentes emulsionantes y pigmentos. Estas composi-  
ciones permiten obtener, en especial sobre acero y sobre alu-  
minio, revestimientos que presentan buena adherencia pero  
también presentan dos inconvenientes. El primero es que estas  
5 composiciones fuertemente cargadas de ácidos minerales son  
poco estables. Conviene conservar en forma separada los com-  
ponentes ácidos y no agregarlos al resto de la composición  
nada más que poco antes de la aplicación. Un segundo incon-  
veniente es que estas composiciones contienen cromo hexava-  
10 lente tóxico. Su empleo para realizar revestimientos de uten-  
silios culinarios no está admitido en diversos países, entre  
ellos Francia.

Las composiciones que contienen polisilicato de litio  
están descritas en la patente francesa nº 2.024.171. Están  
15 constituídas esencialmente por una suspensión acuosa de po-  
litetrafluoretileno y polisilicato de litio. Estas composi-  
ciones pueden ser aplicadas sobre utensilios culinarios. Pe-  
ro la adherencia de estos revestimientos depende mucho de la  
naturaleza exacta del polisilicato de litio empleado. El po-  
20 lisilicato de litio debe estar exento de metales alcalinos  
distintos del litio y debe presentar una relación molar  
 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  regulada entre límites estrechos. Su preparación en  
medio acuoso exige también una fase de maduración, bastante  
delicada de controlar. Finalmente, a igualdad de las restan-  
25 tes condiciones, la adherencia de este tipo de revestimiento,  
por otra parte, depende mucho de la naturaleza de la disper-  
sión del politetrafluoretileno utilizado en su fabricación.  
En resumen, las composiciones con polisilicato de litio son  
de preparación laboriosa y no siempre conducen a resultados  
30 satisfactorios en lo que se refiere a la adherencia de los

1 revestimientos obtenidos.

5 Refiriéndonos todavía al estado actual de la técnica de los revestimientos a base de politetrafluoretileno, es conveniente señalar que las composiciones antes mencionadas, ya se trate de las que contienen una mezcla de ácido crómico y ácido fosfórico o de las que contienen polisilicato de litio, pueden ser aplicadas solas o como imprimaciones que favorecen la adherencia. En este último caso, con mucho el más frecuente en la práctica; después de haber tratado la superficie a revestir con una de las composiciones antes descritas, se aplica un barniz de acabado convencional a base de politetrafluoretileno. Por barniz de acabado convencional se entienden las composiciones que contienen politetrafluoretileno y otros diversos coadyuvantes, pero que no contienen agentes de agarrado. Estos barnices, empleados solos conducirían a revestimientos satisfactorios en cuanto al aspecto y a las propiedades superficiales pero que solo presentarían una adherencia muy mediocre al sustrato.

15  
20 Esta invención tiene por objeto una composición a base de politetrafluoretileno, fácil de preparar, que puede ser utilizada sobre utensilios culinarios y que conduce a revestimientos adherentes.

25 Esta composición puede ser aplicada sola o preferentemente como capa de imprimación de agarrado, utilizándose un barniz de acabado convencional a base de politetrafluoretileno para realizar la capa de acabado.

- 30 Esta composición comprende esencialmente:
- politetrafluoretileno en forma dispersa
  - poli(fluoruro de vinilideno) en forma dispersa
  - litina

1 - un medio acuoso.

5 El politetrafluoretileno está dispersado en forma de partículas esferoidales o alargadas que no pasan de 0,5 micras en su dimensión mayor. El poli(fluoruro de vinilideno) se encuentra dispersado en forma de partículas esféricas de diámetro inferior a 0,5 micras.

10 El politetrafluoretileno y el poli(fluoruro de vinilideno) en conjunto representan preferiblemente del 10 al 50 % del peso de la composición y el poli(fluoruro de vinilideno) representa preferentemente del 5 al 25 % del peso total del politetrafluoretileno y poli(fluoruro de vinilideno).

15 La litina representa de preferencia de 0,2 a 2 % del peso total de politetrafluoretileno y poli(fluoruro de vinilideno). Estas composiciones contienen también el o los agentes emulsionantes necesarios para estabilizar las partículas de politetrafluoretileno y de poli(fluoruro de vinilideno) dispersas. Pueden contener también pigmentos, cargas y, de una forma general, los coadyuvantes convencionales corrientemente empleados en las composiciones de revestimiento a base de politetrafluoretileno.

20 El procedimiento más sencillo de preparación de estas composiciones consiste en:

25 1) mezclar en proporciones convenientes una dispersión acuosa de politetrafluoretileno, una dispersión acuosa de poli(fluoruro de vinilideno) y una solución acuosa de litina.

2) agregar los agentes emulsionantes y/o los otros coadyuvantes eventualmente deseados.

30 3) diluir con agua hasta llevar la concentración de polímeros al valor deseado.

Las dispersiones de politetrafluoretileno comerciales

1 que contienen alrededor del 60 % de polímero son adecuadas  
para preparar las composiciones de la invención. Estas disper-  
siones comerciales son generalmente estabilizadas con un 5 o  
5 6 %, expresado con respecto al politetrafluoretileno, de un  
agente tensoactivo no iónico del tipo de producto de conden-  
sación de óxido de etileno con un alquilfenol. Además, contie-  
nen un poco de amoníaco que les comunica un carácter alcalino.  
Igualmente pueden ser empleadas otras dispersiones de polite-  
trafluoretileno distintas de las indicadas antes, en la medi-  
10 da en que su concentración sea suficiente para permitir la  
preparación de la composición deseada.

Como dispersiones acuosas de poli(fluoruro de vinili-  
deno) se pueden utilizar las dispersiones tales como las obte-  
nidas directamente por polimerización en emulsión del fluoru-  
15 ro de vinilideno. Estas dispersiones presentan una concentra-  
ción en polímero comprendida entre 20 y 50 % y lo más frecuen-  
temente entre 30 y 40 %. La granulometría de las partículas  
dispersas está comprendida entre 0,1 y 0,5 micras. La estabi-  
lidad de estas dispersiones es suficiente para utilizarlas  
20 dentro del marco de la invención sin que haya necesidad de  
agregarles estabilizantes. Pero si estas dispersiones, como  
las obtenidas directamente por polimerización, son perfecta-  
mente adecuadas para preparar las composiciones de la inven-  
ción, es evidente que cualquier dispersión acuosa estable de  
25 poli(fluoruro de vinilideno) será igualmente conveniente cual-  
quiera que sea su forma de obtención.

Las composiciones de la invención pueden ser aplicadas  
sobre cualquier fondo duro metálico u otro. Pueden ser apli-  
cadas en particular sobre metales ferrósos, aluminio y alea-  
30 ciones de aluminio y también sobre metales tratados con una

1 frita cerámica que recubre su superficie de forma disconti-  
nua o continua. Si los substratos sobre los que deben ser  
5 aplicadas las composiciones de revestimiento son naturalmen-  
te lisos, es preferible volverlos rugosos mediante tratamien-  
to con chorro de arena o ataque químico. Estos substratos  
deben estar limpios y exentos de cualquier traza de grasa.

La aplicación de las composiciones de la invención  
puede realizarse por las técnicas clásicas, como inmersión,  
aplicación a brocha o pulverización a pistola. Esta última  
10 técnica es especialmente apropiada.

El espesor de capa normalmente aplicado es inferior  
a 30 micras. Por espesor de capa se entiende el espesor del  
revestimiento obtenido después de aplicar la composición de  
la invención y secar a una temperatura inferior o igual a  
15 120°C.

Cuando la composición se destina a formar ella misma  
el revestimiento deseado, sin aplicación posterior de un bar-  
niz de acabado a base de politetrafluoretileno, el espesor  
de capa se regula entre 10 y 30 micras.

20 Cuando la composición, según el modo de aplicación  
preferido de la invención, se emplea para realizar solamente  
una capa primaria de agarrado, el espesor de esta capa seca  
está generalmente comprendido entre 4 y 10 micras. Sobre es-  
ta capa de imprimación seca se aplica entonces un barniz de  
25 acabado convencional a base de politetrafluoretileno, en for-  
ma de capa de un espesor que, medido después del secado, está  
generalmente comprendido entre 20 y 40 micras.

El revestimiento obtenido, ya se haya formado median-  
te una sola capa a partir de la composición de la invención  
30 o bien mediante una capa primaria obtenida con un barniz de

1 acabado convencional a base de politetrafluoretileno, se so-  
mete a un tratamiento térmico destinado a fritar el polite-  
trafluoretileno. Este tratamiento térmico se realiza prefe-  
5 riblemente a una temperatura igual o superior a 380°C. Su du-  
ración es función de la temperatura elegida. Así, alrededor  
de 400°C es conveniente un tiempo de cocción del orden de  
20 minutos mientras que hacia 420°C es suficiente una cocción  
de 5 minutos. Este tratamiento de fritado del revestimiento  
10 final se realiza siempre sobre un revestimiento seco, es de-  
cir, cuyos constituyentes volátiles han sido eliminados a  
temperatura moderada, preferiblemente a temperatura inferior  
o igual a 120°C. En el caso de un revestimiento combinado  
preparado con una capa de imprimación obtenida con una com-  
15 posición de la invención y una capa final obtenida con un  
bamiz de acabado convencional, la capa de imprimación puede  
ser fritada a temperatura igual o superior a 380°C antes de  
la aplicación de la capa final, pero este tratamiento témi-  
co intermedio a alta temperatura no es obligatorio y, en ge-  
20 neral, se prefiere realizar una sola operación de fritado  
sobre el revestimiento acabado. Por el contrario, el simple  
secado de la capa de imprimación antes de la aplicación de la  
capa final es obligatorio en todos los casos.

25 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran es-  
ta invención. En estos ejemplos, serán utilizados dos tipos  
de dispersiones de politetrafluoretileno fabricadas por  
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann y comercializadas con las  
marcas registradas Soreflon 60 tipo III y Soreflon 604. Su  
concentración de politetrafluoretileno es del orden del 60 %.  
30 Estas dispersiones son estabilizadas ambas con alrededor de  
3 % de Triton X 100. El Triton X 100 de Rohm y Haas es un

1 agente emulsionante no iónico obtenido por condensación de óxi-  
do de etileno con un alquilfenol. Los dos tipos de dispersio-  
nes presentan una granulometría media de las partículas dis-  
persas del mismo orden, comprendido entre 0,2 y 0,3 micras  
5 pero la granulometría está más extendida en el caso del So-  
reflon 604. Otra diferencia entre las dos dispersiones es la  
relativa a la resistencia a la tracción de los polímeros,  
aislados y moldeados en condiciones normalizadas. Esta resis-  
tencia a la tracción es netamente menor para el Soreflon 604  
10 que para el Soreflon 60, tipo III, lo que es indicativo de  
un peso molecular más bajo..

En lo que se refiere a las dispersiones de poli(fluo-  
ruro de vinilideno), citaremos dos tipos en los ejemplos. En  
los dos casos, se trata de dispersiones acuosas al 35 % de  
15 polímero disperso en forma de partículas esféricas regulares  
de 0,25 a 0,30 micras de diámetro. Su diferencia reside en la  
fluidez en estado fundido del polímero disperso, medida en un  
plastómero de extrusión, tal como el descrito en la norma  
ASTM-D 1238-57 T; siendo la temperatura de 250°C y estando  
20 regulada la carga en 10 kg, se mide la fluidez en miligramos  
de materia extruída en un minuto. Los dos tipos de dispersio-  
nes citados en los ejemplos se caracterizan por una fluidez  
en estado fundido del polímero disperso de 1000 y 10 respec-  
tivamente. Estas dispersiones solo son estabilizadas con tra-  
25 zas de un emulgente fluorado - del orden del 0,1 % con res-  
pecto al polímero - que, por lo tanto, no será tenido en cuen-  
ta en las composiciones citadas en los ejemplos.

#### EJEMPLO 1

30 Por simple mezcla en las proporciones convenientes de  
dispersión de politetrafluoretileno Soreflon 604, dispersión

1 de poli(fluoruro de vinilideno) de fluidez 1000, una solución acuosa de litina al 10 % de Triton X 100, laurilsulfato sódico y agua, se realiza la composición siguiente expresada en partes en peso por cada 100 partes de mezcla.

5	politetrafluoretileno (de Soreflon 604)	22,5 %
	poli(fluoruro de vinilideno) de fluidez 1000	2,5 %
	litina	0,25 %
	Triton X 100	3 %
	laurilsulfato sódico	1 %
10	agua	70,75 %

La litina representa el 1 % del peso con respecto al total de politetrafluoretileno más poli(fluoruro de vinilideno).

15 Esta composición se aplica a pistola sobre una placa de aluminio, previamente desengrasada y despulimentada con papel abrasivo nº 400. La capa depositada, después de secado durante unos 30 minutos a 80°C, tiene un espesor de 6 a 7 micras.

20 Sobre esta capa de imprimación, se aplica a pistola un barniz de acabado convencional a base de politetrafluoretileno, que presenta la siguiente composición:

	politetrafluoretileno (de Soreflon 604)	38 %
	Triton X 100	3 %
	laurilsulfato sódico	1 %
25	resina de silicona	4 %
	tolueno	10 %
	óxido de titanio	3 %
	agua	41 %

30 La capa de barniz de acabado presenta después de seca durante unos 30 minutos a 80°C un espesor comprendido entre

1 25 y 30 micras.

La placa de aluminio que ha recibido la capa de imprimación y la capa de barniz de acabado antes descritas se somete a un tratamiento térmico de 5 minutos a 420°C.

5 Después de enfriar, el revestimiento se somete al ensayo de adherencia siguiente.

10 Se realiza una cuadrícula rayando el revestimiento hasta el metal mediante una cuchilla. Se traza así una primera serie de rectas paralelas equidistantes, a 1 mm, y después sobre éstas se traza una segunda serie de rectas perpendiculares a las primeras. Así se dibujan los cuadrados de 1 mm de lado. Sobre esta cuadrícula se aplica una cinta adhesiva, tipo Scotch, que se despega por pelado partiendo de un extremo. Si ninguna parte del revestimiento es arrancada con la  
15 banda adhesiva, se considera que la adherencia es buena.

Esto ocurre con el revestimiento descrito en este ejemplo.

#### EJEMPLO 2

20 Se realiza un revestimiento en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, con la diferencia de que, después de aplicar y secar la primera capa, la placa de aluminio que la soporta se somete a un tratamiento térmico de 5 minutos a 420°C. A continuación se aplica la capa de barniz de acabado, se seca y se cuece como se ha indicado en el Ejemplo 1.

25 En el ensayo de la cuadrícula descrito en el Ejemplo 1, la adherencia es buena.

#### EJEMPLO 3

30 Con la composición de acuerdo con la invención descrita en el Ejemplo 1, se aplica a pistola sobre una placa de aluminio previamente desengrasada y despulimentada con papel

1 abrasivo nº 400, una capa de un espesor del orden de 15 micras  
después de secar a 80°C. El revestimiento así formado, sin  
aplicación de barniz de acabado, se somete a un tratamiento  
térmico de 5 minutos a 420°C.

5 En el ensayo de cuadrícula descrito en el Ejemplo 1,  
la adherencia del revestimiento es buena.

#### EJEMPLO 4

10 En una placa de aluminio, desengrasada y despulimenta-  
da con papel abrasivo nº 400, se aplica a pistola únicamente  
una capa del barniz de acabado descrito en el Ejemplo 1. Des-  
pués de secar a 80°C, esta capa presenta un espesor de 25 a  
30 micras. La placa así revestida se somete a un tratamiento  
térmico de 5 minutos a 420°C.

15 En el ensayo de cuadrícula descrito en el Ejemplo 1,  
la adherencia del revestimiento resulta muy mala. No solamen-  
te el revestimiento es arrancado en la zona cuadrículada sino  
que el despegado prosigue más allá de la misma. Este ejemplo  
comparativo pone bien de manifiesto el interés de las composi-  
ciones de la invención en la preparación de revestimientos  
20 adherentes.

#### EJEMPLO 5

25 Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que  
la composición de la invención contiene 0,125 % de litina con  
respecto a esta composición, es decir, 0,5 % expresado con  
respecto al total de politetrafluoretileno y poli(fluoruro de  
vinilideno).

30 La adherencia del revestimiento completo con capa de  
imprimación según la invención y barniz de acabado es buena  
en el ensayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 6

Se opera como en el Ejemplo 1 a diferencia de que se suprime la litina.

La adherencia del revestimiento obtenido con capa de imprimación y barniz de acabado es muy mala en el ensayo de la cuadrícula.

Este ejemplo comparativo demuestra el interés de la litina en las composiciones de la invención.

EJEMPLO 7

Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se utiliza 0,375 % de litina en la composición de la invención, es decir, un 1,5 % expresado con respecto al total de politetrafluoretileno y poli(fluoruro de vinilideno).

La adherencia del revestimiento completo con imprimación según la invención y barniz de acabado es buena en el ensayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 8

Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se utiliza 0,625 % de litina en la composición de la invención, es decir, 2,5 % expresado con respecto al total de politetrafluoretileno y poli(fluoruro de vinilideno).

La adherencia del revestimiento completo con capa de imprimación y barniz de acabado es todavía buena pero, sin embargo, un poco menor que la del revestimiento descrito en el Ejemplo 1. En el ensayo de la cuadrícula, son arrancados por la banda adhesiva algunos pequeños cuadrados de revestimiento sin que haya despegado completo de este revestimiento. Es por ello que el contenido preferido en litina en las composiciones de la invención se limita al 2 % con respecto al total de politetrafluoretileno y poli(fluoruro de vinilideno).

1

EJEMPLO 9

Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se suprime el poli(fluoruro de vinilideno) en la composición y que, en compensación, el contenido en politetrafluoretileno se aumenta hasta el 25 %.

5

La adherencia del revestimiento completo con capa de imprimación y barniz de acabado es muy mala en el ensayo de la cuadrícula.

10

Este ejemplo comparativo demuestra el interés del poli(fluoruro de vinilideno) en las composiciones de la invención.

EJEMPLO 10

Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se utiliza una dispersión de poli(fluoruro de vinilideno) de fluidez 10 para preparar la composición de la invención.

15

La adherencia del revestimiento completo con imprimación de la invención y barniz de acabado es buena en el ensayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 11

Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se utiliza un 20 % de politetrafluoretileno y un 5 % de poli(fluoruro de vinilideno) en la composición de la invención. El poli(fluoruro de vinilideno) representa así el 20 % de la mezcla de politetrafluoretileno y poli(fluoruro de vinilideno).

20

25

La adherencia del revestimiento completo con capa de imprimación según la invención y barniz de acabado es buena en el ensayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 12

Se opera como en el Ejemplo 1, introduciendo además en

30

1 la composición de la invención un 4 % de óxido de titanio  
y un 1 % de óxido de hierro en función de pigmentos, siendo  
compensadas estas adiciones por una disminución equivalente  
de la cantidad de agua utilizada.

5 La adherencia del revestimiento completo con capa de  
imprimación según la invención y barniz de acabado es buena  
en el ensayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 13

10 Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de  
que se utiliza como dispersión de politetrafluoretileno el  
Soreflon 60, tipo III, en lugar del Soreflon 604, para pre-  
parar la composición de la invención y el barniz de acabado.

15 La adherencia del revestimiento completo con imprima-  
ción de la invención y barniz de acabado es buena en el en-  
sayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 14

20 Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de  
que se utiliza como soporte una chapa de aluminio revestida  
de una frita cerámica.

La adherencia del revestimiento completo con imprima-  
ción de la invención y barniz de acabado es buena en el en-  
sayo de la cuadrícula.

EJEMPLO 15

25 Se opera como en el Ejemplo 1, con la diferencia de  
que se utiliza como soporte una chapa de acero simplemente  
desengrasada.

30 La adherencia del revestimiento completo con capa de  
imprimación de la invención y barniz de acabado es buena en  
el ensayo de la cuadrícula.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita

1      deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5      1. Un procedimiento para la preparación de composiciones de revestimiento a base de politetrafluoretileno, que consiste en:

10      (a) combinar una dispersión acuosa de politetrafluoretileno, una dispersión acuosa de poli (fluoruro de vinilideno) y una solución acuosa de litina, en donde el politetrafluoretileno y el poli(fluoruro de vinilideno) representan juntos del 10 al 50 % del peso de las composiciones; el poli (fluoruro de vinilideno) representa del 5 al 25 % del peso total de politetrafluoretileno más poli (fluoruro de vinilideno); y la litina representa de 0,2 a 2 % del peso total de politetrafluoretileno más poli (fluoruro de vinilideno),

15      (b) adicionar los agentes emulsionantes y/o los otros coadyuvantes eventualmente deseados,

20      (c) diluir con agua hasta llevar la concentración de polímeros al valor deseado.

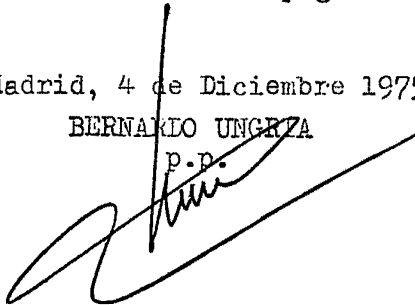
25      2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO A BASE DE POLITETRAFLUORETILENO.

30      Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de Diciembre 1975

BERNARDO UNGRZA

p.p.



30

