

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) 446710	(12) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25.14 908.0	5 de abril de 1.975	ALEMANIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G; D21H	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGENTE AUXILIAR PARA MEJORAR LA RESISTENCIA EN HUMEDO Y EN SECO DE PAPEL, CARTULINA, CARTON Y VELLONES.
14 FEB 1977

(71) SOLICITANTE (S)
CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Roland FEJOZ, Dipl.Ing; Dr. Winfried POMMER; Dr. Karlfried KELLER

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un agente auxili-
liar, que solo o en mezcla con otros aglutinantes hidrosolu-
bles sirve para la fabricación de papel, cartulinas, cartón
y vellones con resistencias en húmedo y en seco mejoradas
5 y/o con resistencias al agua de la superficie mejoradas y
que se puede diluir ilimitadamente con agua y endurecer en
medio alcalino, obtenido por condensación de un formador de
aminoplasto, formaldehído y sulfamatos en proporción molar
1 : 2,5 a 7 : 0,1 hasta 1,5, a temperaturas entre 80 y 120°C
10 con un pH entre 7 y 11, continuándose la condensación hasta
que una muestra ajustada a un contenido en resina de un 50 %
presente una viscosidad de como mínimo 300 DIN-segundos y
una prueba ajustada a un contenido en resina de un 20 % una
viscosidad de como máximo 300 DIN-segundos, medido a 20°C
15 en la copa de salida de 4 mm, así como a un procedimiento pa-
ra la obtención de papel, cartulina, cartón y vellones con
resistencias en húmedo y en seco mejoradas y/o con resisten-
cia al agua mejorada en la superficie, en el que un agente
auxiliar según la presente invención se agrega a la masa de
20 papel en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso antes de la for-
mación de la hoja o a la banda de papel o al vellón de fi-
bra entre la formación de la hoja y el enrollado o sobre el
papel o vellón terminados en una cantidad de hasta un 35 %,
referido al sustrato, en forma de una solución al 0,5 hasta
25 35 % en peso, preferentemente del 1 al 10 %, en caso dado en
mezcla con otros productos hidrosolubles.

Ya es conocido que las resinas de melamina modifi-
cadas con sulfito se pueden emplear para mejorar las propie-
dades de resistencia del papel (véase, por ejemplo, publica-
30 ción alemana DOS 2 301 035). También ya ha sido descrito que

estas resinas se pueden emplear para mejorar la resistencia en húmedo y en seco de papel si se aplican desde la superficie del papel (por ejemplo, a través de la prensa de encolado). Un procedimiento de éstos significa una ventaja esencial en comparación con el método conocido desde hace tiempo de hacer las melaminas catiónactivas mediante adición de cantidades considerables de ácidos fuertes y dejarlas penetrar en masa activamente sobre la celulosa, ya que el ahorro del ácido repercute favorablemente sobre la duración y resistencia del papel aprestado y se suprime ampliamente una contaminación de las aguas residuales. Se ha demostrado, sin embargo, (véase, por ejemplo, Wochenblatt für Papierfab. 17, 671/1973), que las resinas de melamina modificadas con sulfito según este método solamente se pueden emplear cuando el papel tiene un contenido mínimo en sulfato de aluminio, ya que las resinas solamente endurecen en ácido. Esta propiedad contrarresta, sin embargo, prácticamente la ventaja antes mencionada de la elaboración libre de ácido de las resinas, ya que el sulfato de aluminio reacciona claramente ácido y le da al papel unas propiedades indeseadas. Las posibilidades de elaboración de las resinas de melamina modificadas con sulfito conocidas en la prensa de encolado quedan, además, ulteriormente limitadas debido a que las resinas han de presentar un grado de condensación relativamente alto para ser activas. Esto limita, sin embargo, la cantidad aplicable y con ello también las mejoras de resistencia que se pueden lograr, ya que la banda de papel de traslación rápida no puede recoger cantidades suficientes de la resina viscosa.

Está dada, por lo tanto, la necesidad hacia agentes

auxiliares de baja viscosidad para papel, que se puedan aplicar a través de la superficie y que endurezcan sin ayuda de ácidos o de sales ácidas.

5 Asimismo es conocido (véase la publicación alemana DOS 2 241 158) que con resinas de melamina-formaldehído en soluciones que contienen, para el encolado superficial, aglutinantes no suficientemente sólidos al agua después del secado, tales como féculas, caseína, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa sódica, etc., se pueden hacer más re-

10 sistentes al esponjamiento o bien al agua. Las realizaciones de resinas de melamina-formaldehído hasta ahora usuales muestran para esta finalidad de aplicación la desventaja considerable de que no son suficientemente eficaces en la zona alcalina. Está dada, por lo tanto, la necesidad hacia

15 un agente auxiliar para mejorar la resistencia al agua de los medios para el tratamiento superficial de papel, que también en la zona alcalina de hasta un pH de 11 dé aún valores buenos, pues algunas masas importantes para el tratamiento superficial de papel son alcalinas. Para este campo de aplicación se exige, por lo tanto, el endurecimiento

20 en zona alcalina, mientras la autoviscosidad del agente auxiliar no tiene ningún papel decisivo, ya que las mismas masas para el tratamiento superficial de papel tienen una viscosidad comparativamente alta. Las resinas de melamina modificadas con sulfito conocidas no presentan, sin embargo, en

25 el grado exigido el endurecimiento en la zona alcalina deseado.

Se ha demostrado ahora que se cumplen las exigencias existentes en la práctica y se pueden evitar las des-

30 ventajas descritas de los productos conocidos mediante el

empleo de un agente auxiliar para mejorar la resistencia en húmedo y en seco de papel, cartulina, cartón y vellones y/o para mejorar la resistencia al agua de la superficie, que se obtiene por condensación de un formador de aminoplasto, formaldehído y sulfamatos en proporción molar de 1:2,5 a 7:0,1 hasta 1,5 a temperaturas entre 80 y 120°C con un pH entre 7 y 11, continuándose la condensación hasta que una muestra ajustada a un contenido en resina de un 50 % y a 20°C tenga una viscosidad, medida en la copa de salida DIN de 4 mm, de como mínimo 300 DIN-segundos y una muestra ajustada a un contenido en resina de un 20 % presente una viscosidad de como máximo 300 DIN-segundos, medido a 20°C en la copa de salida DIN de 4 mm. Estas resinas de aminoplasto empleadas como agentes auxiliares se pueden diluir ilimitadamente en agua y son endurecibles en zona alcalina. Como formador de aminoplasto se emplea en la obtención de los agentes auxiliares de la presente invención una mezcla de un 75 a 100 % en peso de melamina y 0 a 25 % en peso de úrea, diciandiamida o guanamina. Agentes auxiliares según la presente invención preferentes se obtienen si como formador de aminoplasto se emplea sólo melamina. Como sulfamato se emplea preferentemente sulfamato sódico en la condensación. Productos según la presente invención especialmente ventajosos se obtienen si se condensan formadores de aminoplasto, formaldehído y sulfamato en proporción molar 1 : 3,0 a 6 : 0,3 a 0,8. La condensación se puede efectuar en forma técnicamente especialmente sencilla a temperaturas entre 80 y 100°C. De especial importancia para la constitución química y las propiedades técnicas de aplicación es el grado de condensación de los agentes auxiliares de la presente

5 invención caracterizados por la viscosidad. Para la obtención de agentes auxiliares para el tratamiento superficial de papel, tal como, por ejemplo, masas de encolado, es frecuentemente ventajoso si se condensa hasta que una solución acuosa ajustada a un contenido en resina de un 20 % de una muestra a 20°C tenga una viscosidad, medida en la copa de salida DIN de 4 mm, de como mínimo 12 DIN-segundos.

10 Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la obtención de papel, cartulina, cartón y vellones con resistencias en húmedo y en seco mejoradas y/o con resistencia al agua mejorada en la superficie, en el que un producto de condensación según la presente invención, que se puede diluir ilimitadamente con agua y se endurece en zona alcalina, se aplica a la masa de papel o a la banda 15 de papel o al vellón de fibras entre la formación de hoja y el enrollado o sobre el papel o vellón terminado en una cantidad de hasta un 35 % en forma de una solución al 0,5 hasta 35 % en peso, preferentemente del 1 al 10 %, en caso dado en mezcla con otros productos hidrosolubles. Una forma 20 de ejecución preferente consiste en la aplicación del producto de condensación de la presente invención sobre una banda de papel formada en la prensa de encolado o anteriormente, por ejemplo, por pulverización o, en el cartón, antes de que sean entongadas las distintas capas, siendo especialmente preferente aplicar el producto de condensación 25 en forma de una solución al 0,5 hasta 35 % en peso, preferentemente al 1 hasta 10 % en peso, en caso dado junto con productos hidrosolubles.

30 Una ventaja especial del agente auxiliar de la presente invención consiste en que el medio se puede aplicar

después de la formación de la hoja a través de un dispositivo de aplicación, por ejemplo, una prensa de encolado, sobre la superficie de la banda de papel y ésta penetra también que se forma un efecto respecto a la resistencia en húmedo como mínimo como al ser introducido en la masa. Aquí se tiene la ventaja de un aprovechamiento extraordinariamente bueno, ya que el medio es incorporado en un 100 % en el papel y no se puede perder, como al adicionar a la masa, hasta en un 20 % con el agua de tamizado. La introducción en la masa después de ajustar con ácido a un pH de 2 - 3 según la técnica hasta ahora conocida es, asimismo, posible para el nuevo agente auxiliar. El empleo del agente auxiliar de la presente invención no solamente produce un incremento de la carga a la rotura en húmedo de los papeles fabricados según la presente invención o de los productos similares, sino sorprendentemente también un fuerte aumento de la carga a la rotura en húmedo según se aumenta el aditivo, sin que con una cantidad adicional de un 8 % ya se alcance un valor de saturación (véase el diagrama en el ejemplo 1). Además se logra un aumento extraordinariamente grande de la carga a la rotura en seco y de la presión de rotura en seco al emplear el agente auxiliar según la presente invención.

Ventajas especiales se logran en la combinación de los agentes auxiliares según la presente invención con otros aglutinantes hidrosolubles, tales como, por ejemplo, fécula o alcohol polivinílico en la zona pH entre 5 y 11, ya que para alcanzar una determinada resistencia en húmedo hasta un 50 % del agente auxiliar de la presente invención se puede sustituir por uno de estos aglutinantes hidrosolubles sin que se presente ninguna disminución en la resis-

5 cia en húmedo del sustrato, también cuando los aglutinantes hidrosolubles empleados sólo prácticamente no aporten nada a la resistencia en húmedo. Además, se puede mejorar considerablemente la resistencia en seco que se logra con los
10 agentes auxiliares de la presente invención mediante adición de determinados aglutinantes hidrosolubles, tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico de viscosidad media. Finalmente se logra también una clara mejora de la resistencia en seco y disminución de la sensibilidad al agua de las superficies del sustrato tratado con ellos mediante la combinación de los agentes auxiliares de la presente invención con tales aglutinantes hidrosolubles.

 Los porcentajes indicados en los ejemplos de ejecución a continuación son porcentos en peso.

15 Ejemplo 1

a) Proporción molar 1 : 3 : 0,6

 1848 g (24 moles) de formaldehído, al 39 %, se mezclan con 20 cc de lejía sódica 2-n, 1440 g (4,8 moles) de una solución de sulfamato sódico al 40 % y 1008 g (8 moles) de melamina y se condensa a 90°C y un pH de 10 durante unas 4 horas, hasta que una muestra enfriada a temperatura ambiente ya no fluya. Se agregan entonces 3600 cc de agua y se enfría. Se obtiene una solución de resina con una viscosidad de 14 segundos (medido a 20°C en la copa DIN de 4 mm) y un contenido en resina de un 27 %.

b) Proporción molar 1 : 3 : 0,3

 462 g (6 moles) de formaldehído, al 39 %, se mezclan con 5 cc de lejía sódica 2-n, 180 g (0,6 moles) de una solución al 40 % de sulfamato sódico y 252 g (2 moles) de

melamina y se condensa a un pH de 10 y 90°C durante unas 4 horas, hasta que una muestra enfriada a temperatura ambiente ya no fluya. Se agregan entonces 900 cc de agua y a 90°C se vuelve a condensar durante unas 2 horas, hasta que una muestra a 20°C, mezclada con la misma cantidad de una solución al 3 % de sal común, dé justamente un enturbiamiento. Se enfría a temperatura ambiente y se agregan otros 300 cc de agua. Se obtiene una solución de resina con una viscosidad de 35 DIN-segundos y un contenido de un 22 %.

5
10 c) Proporción molar 1 : 6 : 0,2

924 g (12 moles) de formaldehído, al 39 %, se mezclan con 7 cc de lejía sódica 2-n, 120 g (0,4 moles) de una solución al 40 % de sulfamato sódico y 252 g (2 moles) de melamina y se condensa a 90°C y un pH de 10 aproximadamente durante 2 horas, hasta que una muestra a temperatura ambiente ya no fluya. Se agregan entonces 1500 cc de agua, se enfría y con 0,6 cc de lejía sódica 10-n se ajusta de un pH de 7 a un pH de 9. Se obtiene una solución de resina al 20% con una viscosidad de 50 DIN-segundos.

15
20 d) Proporción molar 1 : 6 : 0,1

924 g (12 moles) de solución de formaldehído, al 39 %, se mezclan con 10 cc de lejía sódica 2-n, 900 cc de agua, 60 g (0,2 moles) de una solución al 40 % de sulfamato sódico y 252 g (2 moles) de melamina y se condensa a 90°C y un pH de 10 durante unas 2 horas, hasta que una muestra enfriada a temperatura ambiente ya no fluya. Se agregan entonces 1400 cc de agua y después de enfriar se ajusta el pH con lejía sódica 2-n a 9. Se obtiene una solución de resina al 20 % con una viscosidad de 14 DIN-segundos.

25

e) Proporción molar 1 : 2,5 : 1,5

385 g (5 moles) de formaldehído, al 39 %, se mezclan con 10 cc de lejía sódica 2-n, 900 g (3 moles) de una solución al 40 % de sulfamato sódico y 252 g (2 moles) de melamina y a un pH de 11 se condensa durante unas 4 horas bajo reflujo, hasta que una muestra enfriada a temperatura ambiente ya no fluya. Se agregan entonces 900 cc de agua y se enfría. Se obtiene una solución de resina al 20 % con una viscosidad de 20 DIN-segundos.

10 Ejemplo 2

Soluciones acuosas del producto de condensación obtenido según el ejemplo 1a) con 2,5; 5,0; 7,5; y 10,0 % de sustancia activa se aplicaron a través de una prensa de encolado sobre un papel maderoso con un peso de unos 55 g/m² y con aire caliente de 140°C se secó en el canal secador. La banda de papel alcanzaba, debido al tiempo de residencia, sólo un contenido en seco de aproximadamente un 95 % al ser enrollado.

En los papeles así tratados y, como comparación, en el papel sin tratar se efectuaron las siguientes mediciones:

1. En el papel secado se midió después de almacenar durante 24 horas a 20°C y un 65 % de humedad relativa la carga a la rotura en dirección longitudinal y transversal y la presión de rotura.

En la tabla I se han indicado los valores de medición como carga de rotura a lo largo I y transversal I y presión de rotura.

2. El papel se almacenó durante 24 horas a 20°C y un 65 % de humedad relativa y después se almacenó durante una hora en

agua de 20°C y en el papel mojado se midió la carga a la rotura en dirección longitudinal y transversal. En la tabla I se indican los valores de medición como carga a la rotura longitudinal II y carga a la rotura transversal II.

- 5 3. El papel se calentó durante 10 minutos a 120°C, a continuación se almacenó durante una hora en agua de 20°C y en el papel húmedo se midió la carga a la rotura en dirección longitudinal y transversal. En la tabla I se han indicado los valores de medición como carga a la rotura longitudinal
- 10 III y transversal III.

La tabla I muestra en forma apreciable los valores de resistencia mecánicos de los papeles medidos en dependencia de la cantidad aplicada.

Tabla 1

	Concentración de la solución aplicada [%]	--	2,5	5	7,5	10	
2	pH de la solución aplicada	--	8,6	8,8	8,9	9,3	
	Sustancia activa aplicada	$\frac{g}{m^2}$	0	0,61	1,16	1,75	2,36
10	sobre el papel	%	0	1,12	2,14	3,22	4,35
15	Presión de la rotura	$\frac{kp}{cm^2}$	0,8	0,92	1,05	1,13	1,21
	Carga de la rotura	I	4,15	5,9	6,5	6,9	7,3
	longitudinal	II	0,7	1,3	1,7	1,85	1,95
		III	0,7	1,6	2,3	2,6	2,9
20	Carga a la rotura transversal	I	1,25	1,7	1,8	1,9	2,1
		II	0,15	0,3	0,45	0,5	0,55
		III	0,15	0,45	0,6	0,8	0,85

Empleando en lugar de las soluciones acuosas del producto de condensación obtenido según el ejemplo la) los correspondientes productos de condensación obtenidos según los ejemplos lc), d) y e) se obtienen resultados comparables.

5 Ejemplo 3

Un papel de filtro (S+S N° 557) se impregnó por inmersión con una solución según el ejemplo lb) en una concentración de 20 g de sustancia activa por litro. Aquí se ajustó la solución en cada caso con lejía sódica o bien ácido fórmico a un pH determinado para determinar la eficacia del agente auxiliar reivindicado bajo distintos valores pH. Las muestras de papel se dejaron secar ligeramente al aire después de su inmersión y a continuación se terminaron de secar en un cilindro secador calentado por vapor a 120°C hasta una humedad residual de un 2 - 3 % y a continuación se climatizaron para su comprobación hasta 20°C y un 65 % de humedad relativa.

En las muestras se midieron las siguientes cargas de rotura en húmedo:

pH de la solución	Carga a la rotura en húmedo en kg
6	2,28
7	2,50
9	2,43
11	2,05

25 El resultado sorprendente en el agente reivindicado es la reducida disminución de los valores de medición según aumenta el pH. Esta observación es especialmente importante, ya que una gran parte de las soluciones para la aplicación en las prensas de encolado o en grupos de aplicación

ante todo en combinación con otros productos, por razones de la compatibilidad, de la viscosidad o la estabilidad han de ser alcalinos.

5 Empleado en lugar de las soluciones acuosas del producto de condensación obtenido según el ejemplo 1b) los correspondientes productos de condensación obtenidos según los ejemplos 1c), d) y e) se logran resultados comparables.

Ejemplo 4

10 Sobre un papel maderoso con un peso de unos 55 g/m^2 se aplicaron en la misma forma como descrito en el ejemplo 2 una de las siguientes soluciones:

Soluciones I : soluciones acuosas de un tipo de alcohol polivinílico de viscosidad media con 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 % de sustancia activa (pH 5,7).

15 Soluciones II: soluciones acuosas del producto de condensación obtenido según el ejemplo 1a) con un 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 % de sustancia activa (pH 9,0-9,3).

20 Soluciones III: soluciones acuosas de alcohol polivinílico de viscosidad media, como contenido en las soluciones I, y el producto de condensación obtenido según el ejemplo 1a), ascendiendo la proporción de concentración entre alcohol polivinílico y producto de condensación en cada caso a 1,0 : 2,5 y las concentraciones totales de las soluciones a 3,5; 7,0; 10,5 y 14,0 % (pH 9,1-8,6).

25 Soluciones IV: soluciones acuosas de alcohol polivinílico de viscosidad media, como contenido en las soluciones I, y el producto de condensación obtenido según el ejemplo 1a, siendo la proporción de concentración entre alcohol polivinílico y producto de condensación en cada caso de 1,0 : 1,0

y las concentraciones totales de las soluciones 2,0; 4,0; 6,0 y 8,0 % (pH 8,6-8,0).

Los papeles se secaron entonces como descrito en el ejemplo 2.

5 Los papeles así tratados se almacenaron durante 24 horas a 20°C y un 65 % de humedad relativa y después durante una hora en agua de 20°C y en el papel húmedo se midió la fuerza de rotura longitudinal y transversal. En los diagramas 1 y 2 se han representado los resultados de medición en dependencia de la clase de la solución aplicada y de la cantidad de aplicación así como los valores de medición para papel sin tratar.

Las abreviaciones y signos en los diagramas 1 y 2 tienen los siguientes significados:

- 15 NBL \sqrt{kp} = Carga a la rotura en húmedo a lo largo
NBQ \sqrt{kp} = Carga a la rotura en húmedo a través
M $\sqrt{gm^{-2}}$ = Cantidad de sustancia activa aplicada referido al peso del papel tratado
- 20 * = Punto de medición para la solución I
X = Punto de medición para la solución II
□ = Punto de medición para la solución III
○ = Punto de medición para la solución IV

25 De estas mediciones se desprende la buena capacidad de reacción de los agentes auxiliares según la presente invención con alcohol polivinílico. El intercambio de hasta un 50 % del producto de condensación según el ejemplo la) por el alcohol polivinílico que contribuye en sí poco a la resistencia en húmedo, no conduce a ningún empeoramiento de la alta resistencia al agua del papel que se logra sólo con el tratamiento con el producto de condensación según el

30

ejemplo la).

N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alterea su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento para la obtención de un agente auxiliar para mejorar las resistencias en húmedo y en seco de papel, cartulina, cartón y vellones y/o la resistencia al agua mejorada de la superficie, caracterizado porque un formador de aminoplasto, formaldehído y sulfamato se condensan en proporción molar 1 : 2,5 a 7 : 0,1 a 1,5 a temperaturas entre 80 y 120°C a un pH entre 7 y 11, continuándose la condensación hasta que una muestra ajustada a un 50 % de contenido en resina presente una viscosidad de, como mínimo, 15 300 DIN-segundos y una muestra ajustada a un contenido en resina del 20 % presente una viscosidad de, como máximo, 20 300 DIN-segundos, medido a 20°C en la copa de salida DIN de 4 mm.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como formador de aminoplasto se emplea en la condensación una mezcla de un 75 a 100 % en peso de melamina y un 0 a 25 % en peso de úrea, dicianidamida o guanamina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como formador de aminoplasto se emplea melamina.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como sulfamato se emplea sulfamato sódico.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se condensa en una proporción molar de 1 : 3,0 a 6 : 0,3 a 0,8.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se condensa a temperaturas entre 80 y 100°C.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se condensa hasta que la solución acuosa al 20 % de una muestra a 20°C tenga una viscosidad, medido en la copa de salida DIN de 4 mm, de como mínimo 12 DIN-segundos.

15 8.- Procedimiento para la obtención de un agente auxiliar para mejorar la resistencia en húmedo y en seco de papel, cartulina, cartón y vellones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20 Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

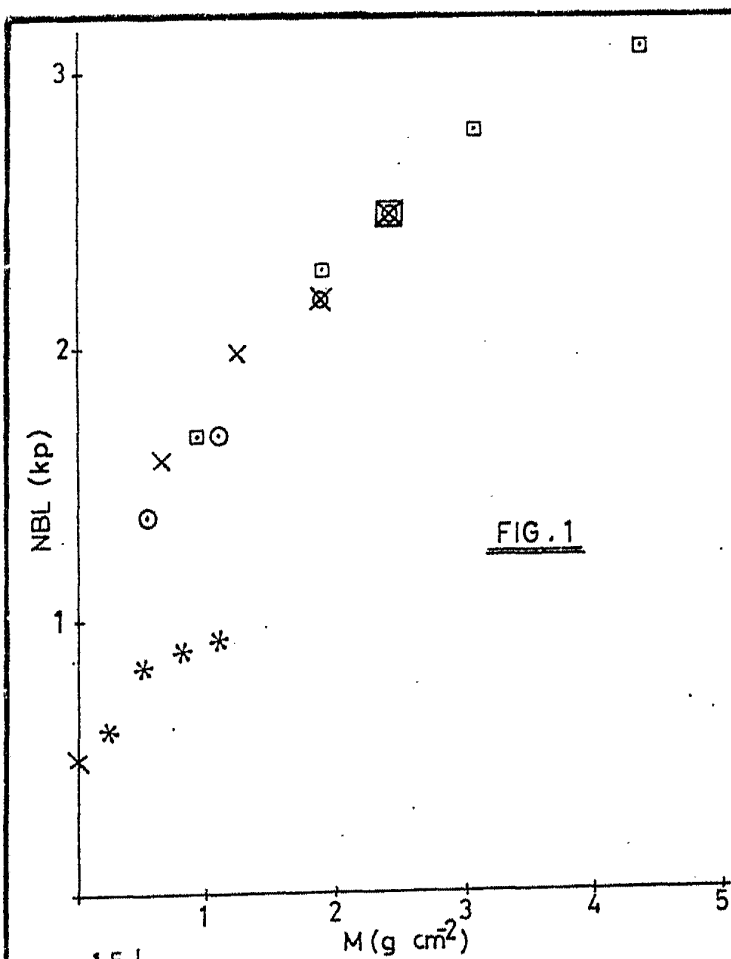
Madrid - 5 ABR. 1976

CASSELLA-FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT

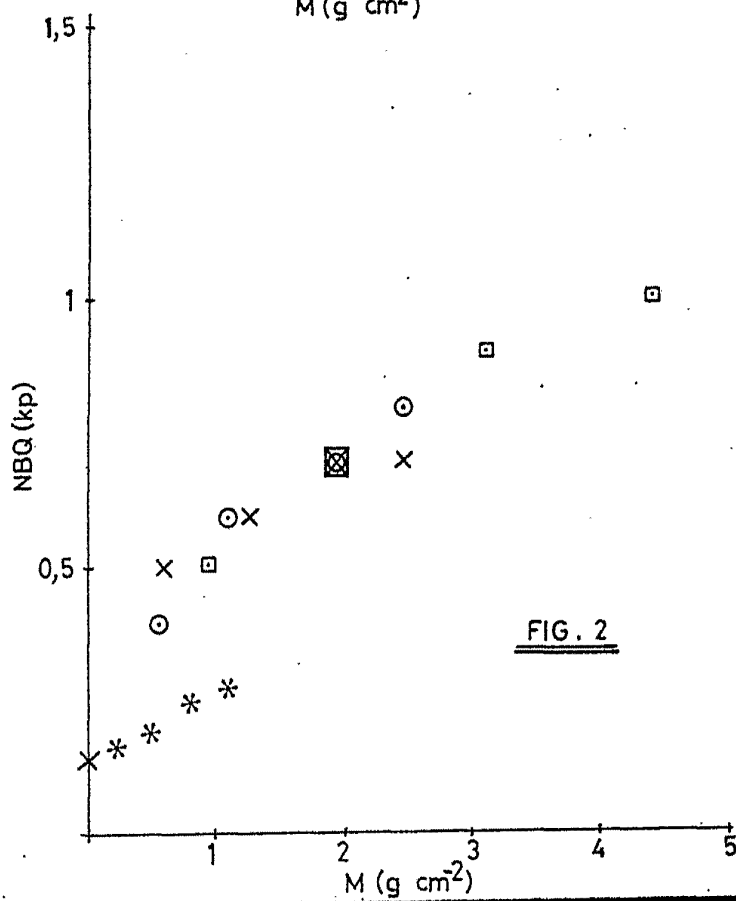
GOMEZ ACEVEDO Y MUDEY

Ap. Firmador L. Casita Fernández





ESCALA VARIABLE



Madrid - 5 ABR. 1976

GOMEZ ACEBO Y MOSQUEROS
 S. de Responsables L. García Fernández