



ESPAÑA

451832

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21		
22	23 FECHA DE PRESENTACION	
	24 24.9.76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.122

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 25 43 248.8	27.9.75	Rep.Fed.AL.
24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J, C08L, C08K	
27 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA BANDA CONTINUA DE MATERIAL ESPUMADO"		
28 SOLICITANTE (ES)		
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana		
29 INVENTOR (ES)		
Werner Kühnel y Dr. Paul Spielau		
30 TITULAR (ES)		
31 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 Objeto del presente invento es un procedimiento
para la fabricación de una banda continua de material espumado mediante reticulación y espumado térmicos de un material sintético a base de poliolefinas, conformado a la forma de una banda continua o placa, que contiene un peróxido orgánico, un agente espumante así como eventualmente aditivos usuales, en distribución homogénea.

5
10 De la DT-AS 1.694.130 se conoce un procedimiento para la fabricación de una placa continua de material espumado a base de poliolefina por mezclado homogéneo de una poliolefina o de una mezcla de una poliolefina con caucho y/o materiales sintéticos con un peróxido orgánico, un agente espumante y eventualmente aditivos usuales por conformación de la mezcla obtenida para formar una placa y reticulación y
15 espumado térmicos del material sintético. En este procedimiento, en primer término la placa es conformada a temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición del peróxido orgánico y del agente espumante, y la placa conformada obtenida de este modo es calentada adicionalmente para efectuar
20 la reticulación y el espumado, de modo tal que ambos lados de la placa, que es soportada por una cinta transportadora sin fin a base de trenzado de alambre, son calentados en lo esencial en el mismo grado.

 Como agente espumante se utiliza preferiblemente
25 uno con una temperatura de descomposición que es mayor que la del peróxido orgánico.

 En este procedimiento el tamaño de poros de la espuma de poliolefina fabricada es influido por la cantidad de agente de reticulación, por el tipo y la cantidad del agente de expansión, por el espesor de la espuma producida, así
30

1 como por el perfil de temperaturas en el canal de espumado.

Tomando en consideración todas las medidas mencionadas no se hace posible, no obstante, lograr una disminución adicional del tamaño de las celdas.

5 Tampoco se hace posible, tal como lo mostraron ensayos propios de la solicitante, afinar la estructura celular por adición de agentes de nucleación usuales, en sí conocidos en la producción de otros materiales espumados, tales como por ejemplo ácido cítrico o bicarbonato de sodio.

10 Con sorpresa se ha puesto de manifiesto que puede lograrse una clara reducción del tamaño de las celdas si como agente regulador de los poros se utilizan determinados ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados oligómeros y/o polímeros a base de uno o varios ácidos dicarboxílicos y uno o varios dioles, o mezclas de tales ésteres de ácidos dicarboxílicos. El procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque a la mezcla que ha de ser conformada a temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición del peróxido y del agente espumante se añaden y reparten finamente como agentes reguladores de poros, ésteres de ácidos dicarboxílicos y/o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados oligómeros y/o polímeros con pesos moleculares medios entre 500 y 40.000, preferiblemente entre 1.000 y 25.000, a con puntos de fluidez o con márgenes de fusión por debajo de la temperatura de descomposición del peróxido y del agente espumante. Los puntos de fluidez son medidos de acuerdo con ASTM D 36 y los márgenes de fusión son medidos de acuerdo con el procedimiento DSC (Differential Scanning Calorimetric = calorimetría de

15
20
25
30

1 exploración diferencial).

5 El efecto de acuerdo con el invento resultó tanto más sorprendente cuanto que los ésteres de ácidos dicarboxílicos o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados oligómeros y/o polímeros, utilizados de acuerdo con el invento, no son compatibles con materiales sintéticos a base de poliolefinas. Después de la incorporación en la mezcla, que se lleva a cabo preferiblemente en masa fundida o por debajo de la temperatura de descomposición del agente de reticulación utilizado y del agente espumante, los

10 ésteres de ácidos dicarboxílicos o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos utilizados de acuerdo con el invento se presentan ciertamente en fina distribución homogénea, pero prácticamente no disueltos.

15 Los ésteres de ácidos dicarboxílicos o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos, empleados de acuerdo con el invento, contienen como componente ácido a) radicales de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos eventualmente sustituidos y/o sus derivados formadores de poliésteres; b)

20 junto con o en lugar de los radicales de ácidos dicarboxílicos mencionados bajo a), radicales de uno o varios ácidos dicarboxílicos saturados de la fórmula $-OOC-R-COO-$, en la que R significa un radical cicloalcohileno eventualmente sustituido con alcohol o un radical alcohileno con 2 a 8 átomos de carbono en la cadena, que eventualmente tiene uno o

25 varios sustituyentes alcohólicos con 1 a 3 átomos de carbono, y/o radicales de los derivados formadores de poliésteres así como, en calidad de componentes de diol, radicales de uno o varios dioles saturados de la fórmula $-O-R-O-$, en la que R significa un radical alcohileno con 2 a 8 átomos de

30

1 carbono en la cadena, eventualmente sustituido con uno o
varios grupos alcoholilo con 1 a 3 átomos de carbono, los
cuales radicales alcoholileno están interrumpidos eventual-
mente por uno o varios átomos de oxígeno o por uno o va-
5 rios grupos cicloalcoholileno, o significa un radical mono-
cíclico eventualmente sustituido con alcoholilo o un radical
bicíclico, en el cual los anillos están unidos entre sí
por medio de al menos un átomo de carbono que no se encuen-
tra en ningún anillo.

10 Esteres de ácidos dicarboxílicos oligómeros de
acuerdo con el invento son aquellos cuyos pesos molecula-
res se encuentran entre 500 y 10.000, preferiblemente en-
tre 1.000 y 5.000.

15 Esteres de ácidos dicarboxílicos polímeros de
acuerdo con el invento son poliésteres con pesos molecu-
lares entre 10.000 y 40.000:

20 Para la finalidad de acuerdo con el invento son
apropiados poliésteres amorfos o ésteres de ácidos dicarbo-
xílicos oligómeros con el margen de pesos moleculares men-
cionado, con puntos de fluidez no superiores a la tempera-
tura necesaria para la transformación termoplástica de la
mezcla para formar una placa. También poliésteres parcial-
mente cristalinos o enteramente cristalinos o ésteres de áci-
dos dicarboxílicos oligómeros del margen de pesos molecula-
25 res mencionados cuyos puntos de fusión de cristalitos no se
encuentran por encima de la temperatura necesaria para la
transformación termoplástica, son apropiados para la finali-
dad de acuerdo con el invento.

30 La incorporación de los ésteres de ácidos dicar-
boxílicos o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos sa-

1 rados oligómeros y/o polímeros puede efectuarse por ejemplo
mediante una co-amasadora o mediante una extrusora en el mar-
gen termoplástico, pero por debajo de la temperatura de des-
composición de los agentes de reticulación y espumantes que
5 han de ser incorporados de modo simultáneo o sucesivo.

Los agentes reguladores de poros de acuerdo con
el invento pueden contener grupos terminales carboxilo o hi-
droxilo, dependiendo del tipo de preparación. No obstante,
pueden estar modificados también de manera tal que los gru-
10 pos terminales carboxilo y/o hidroxilo reaccionen total o par-
cialmente con alcoholes monofuncionales o con ácidos carbo-
xílicos monofuncionales.

Los nuevos agentes reguladores de poros de acuer-
do con el invento son empleados en cantidades de 0,5 a 25
15 partes en peso, preferiblemente de 1 a 15 partes en peso,
referido a 100 partes en peso de la mezcla que ha de ser
conformada para formar una placa.

Como componente de ácido a) apropiado para la pre-
paración de los nuevos reguladores de poros se mencionarán,
20 a modo de ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido
tereftálico o ácido naftalenodicarboxílico y similares. Co-
mo derivados formadores de poliésteres pueden mencionarse,
si son asequibles, sus anhídridos o ésteres alcohólicos in-
feriores, por ejemplo el éster dimetílico o el éster dife-
25 nílico, o ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos en el
núcleo tales como ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetraclo-
roftálico o ácido metiltereftálico especialmente ácido mono-
metiltereftálico y similares, sólo o en mezcla. Preferible-
mente, como componente de ácido a) se emplean ácido teref-
30 tálico y/o ácido isoftálico y/o ácido ftálico o anhídrido de

1 ácido ftálico o sus ésteres alcohólicos, especialmente sus ésteres dimetílicos.

Como componente de ácido b) apropiado se mencionarán, por ejemplo, anhídrido de ácido succínico, ácido dimetilmalónico, ácido α,α dimetilglutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, los ácidos hexahidroftálico, hexahidroisoftálico o tereftálico, así como sus mezclas. En lugar de los ácidos dicarboxílicos pueden emplearse también sus derivados formadores de poliésteres, por ejemplo, siempre que sean asequibles, sus anhídridos o monoésteres o diésteres inferiores. Como componente de ácido dicarboxílico b) se utilizan preferiblemente ácido adípico o ácido azelaico o bien ácido sebácico.

Como componente de diol son apropiados, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 4,4'-dihidroxi-diciclohexilpropano-2,2, 1,2- ó 1,4-ciclohexanodiol, dimetilciclohexanodiol, dimetilolciclohexano, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dietilenglicol, trietilenglicol y similares. Se prefieren butanodiol, especialmente el isómero 1,4, y/o hexanodiol, especialmente el isómero 1,6.

Como sustituyentes alcohólicos entran en consideración para el componente de diol o de ácido preferiblemente no más de tres grupos CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 . Los sustituyentes alcohólicos pueden ser iguales o diferentes y estar dispuestos de modo simétrico o no simétrico junto a los átomos de carbono de las cadenas o junto a los átomos de carbono de los anillos.

30 Aparte de los ésteres a base de un ácido dicarbo-

1 xílico y un diol pueden emplearse también ésteres mixtos a
base de los ácidos dicarboxílicos y dioles arriba menciona-
dos o también mezclas de diferentes ésteres de ácidos di-
carboxílicos, siempre que satisfagan las condiciones arri-
5 ba mencionadas en lo que se refiere a los pesos molecula-
res y a los puntos de fluidez o de fusión. Eventualmente,
si los ésteres de ácidos dicarboxílicos empleados tienen
grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo, se puede hacer
reaccionar a éstos con ácidos carboxílicos monofuncionales,
10 por ejemplo con un ácido graso saturado, o con un alcohol
inferior o superior, por ejemplo alcohol laurílico.

Los ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados
oligómeros y polímeros empleados de acuerdo con el invento,
son preparados de manera en sí conocida por esterificación
o transesterificación, eventualmente en presencia de catali-
15 zadores usuales, obteniéndose mediante selección apropiada
de la relación COOH/OH poliésteres de peso molecular más
elevado o más reducido (véase Ullmann Encyclopädie der
technischen Chemie volumen 14 (1963) páginas 82 a 86).

20 Con la expresión "material sintético a base de po-
liolefinas", tal como se utiliza aquí, se entienden polieti-
leno de presión alta, de presión media o de presión baja,
copolímeros, que en lo esencial constan de etileno, así co-
mo mezclas de los mismos. Tales copolímeros son, por ejem-
25 plo, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de
etileno y butileno, copolímeros de etileno y acetato de vi-
nilo y derivados de los mismos, copolímeros de etileno y és-
teres de ácido acrílico o derivados de los mismos, copolíme-
ros de etileno y ácido metacrílico o derivados de los mismos,
30 y similares. También mezclas de las poliolefinas antes men-

1 cionadas con cauchos y/o materiales sintéticos pueden ser
transformadas de acuerdo con el invento en bandas continuas
de material espumado de poros finos. Por ejemplo se pueden
5 incorporar hasta 100 partes de por lo menos un caucho y/o
de un material sintético miscible con la poliolefina por ca-
da 100 partes de poliolefina. Cauchos miscibles con poliole-
finas son, por ejemplo, caucho natural, caucho de etileno y
propileno, caucho butílico, poliisobutileno, caucho de esti-
reno y butadieno, polibutadieno, polibuteno y poliisopreno.
10 Materiales sintéticos miscibles con poliolefinas son, por
ejemplo, resinas de acrilonitrilo, butadieno y estireno,
poliestireno, polipropileno, polietileno clorado, polieti-
leno sulfoclorado, y similares.

15 Como agentes de reticulación son apropiados peró-
xidos orgánicos tales como por ejemplo peróxido de dicumilo
2,5-dimetil-2,5-di-(ter. butilperoxi)-hexano, ter.-butilhi-
droperóxido y similares.

20 Como agentes espumantes se utiliza convenientemen-
te un agente que en caliente desprende gases, cuya tempera-
tura de descomposición es más elevada que la del peróxido
orgánico utilizado. Agentes espumantes apropiados son, por
ejemplo, azodicarboxamida o para,para'-oxi-bis-bencenosulfo-
nilhidrazida y similares. El tipo y la cantidad del peróxido
orgánico o del agente espumante que se añaden, han de selec-
25 cionarse dependiendo del tipo y de la cantidad del material
sintético a base de poliolefinas, que ha de ser espumado.

30 Los ésteres de ácido dicarboxílicos o mezclas de
ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados oligómeros y/o
polímeros, utilizados como reguladores de poros, son apropia-
dos especialmente para la preparación de bandas continuas

1 de material espumado de acuerdo con el procedimiento des-
crito en la DT-AS 1.694.130, en el cual en primer término
la mezcla que ha de ser espumada y reticulada es conforma-
da previamente para formar una placa y a continuación es
5 reticulada y espumada en una etapa de trabajo por separado
sobre un soporte de red de alambre (cinta transportadora)
efectuando calentamiento con aire caliente o mediante calen-
tamiento por radiación de infrarrojos.

Los ésteres de ácidos dicarboxílicos y las mez-
10 clas de ésteres de ácidos dicarboxílicos, que se utilizan de
acuerdo con el invento como reguladores de poros, han de
seleccionarse de modo correspondiente a los materiales sin-
téticos a base de poliolefinas que han de ser espumados o a
los peróxidos orgánicos utilizados así como a los agentes
15 de expansión empleados. El mezclado de los aditivos con el
material sintético a base de poliolefinas se efectúa en el
margen termoplástico, por ejemplo en una extrusora. También
la subsiguiente conformación para formar una placa se lle-
va a cabo por ejemplo mediante una extrusora en el margen
20 termoplástico.

Como sustancias aditivas usuales, que son utiliza-
das habitualmente junto con materiales sintéticos a base
de poliolefinas, se pueden mencionar por ejemplo agentes
antioxidantes, agentes protectores frente a la luz, pigmen-
25 tos, materiales de carga, por ejemplo greda, agentes inhibi-
dores de la combustión, agentes antiestáticos, agentes lu-
bricantes y similares, que pueden ser añadidos a la mezcla
que ha de ser espumada y reticulada antes de la transforma-
ción termoplástica para formar una placa.

30 Mediante los ejemplos es explicado el invento con

1 mayor detalle.

Ejemplo 1.

A) 84 partes en peso de polietileno de presión alta (índice de fusión aproximadamente 3,5, medido según DIN 53.735, 5 190/2).

1 parte en peso de peróxido de dicumilo

15 partes en peso de azodicarboxamida

3 partes en peso de éster butilenglicólico de ácido adípico con un peso molecular medio de 1.200 (componente de diol : 10 butanodiol 1,4), fueron mezcladas en una extrusora a temperatura de aproximadamente 130°C y a continuación fueron conformados mediante una boquilla de rendija ancha a una temperatura hasta de 130°C para formar una placa homogénea con un espesor de 5,5 mm. Del modo explicado en la DT-AS 1.694.130 15 la placa fue reticulada y espumada.

B) Como comparación se produjo una banda espumada igual que en A), pero sin adición de éster butilenglicólico de ácido adípico.

20 La espuma A) tiene celdas claramente empujadas en comparación con la espuma B) (figura 1).

Ejemplo 2

C) 84 partes en peso de polietileno de presión alta (índice de fusión aproximadamente 3,5, medido según DIN 53.735, 190/2)

25 1 parte en peso de peróxido de dicumilo

15 partes en peso de azodicarboxamida

10 partes en peso de un copoliéster a base de 23 partes en peso de ácido sebácido, 19 partes en peso de ácido tereftálico, 17 partes en peso de ácido isoftálico, 41 partes en peso de butanodiol-1,4, peso molecular medio aproximadamente 20.000, temperatura de fluidez 100°C, medido de acuerdo con el método de anillo y bola (ASTM D 36) son 30

1 transformados tal como se describe en el Ejemplo 1 para
formar una placa de 2,5 mm de espesor y a continuación pa-
ra formar una banda continua de material espumado de 8 mm
de espesor (espuma C). La reducción del tamaño de celdas
5 puede reconocerse en la figura 2, comparándola con la es-
puma B), que había sido preparada de igual manera pero sin
adicción del copoliéster.

Ejemplo 3.

10 Espuma D) 84 partes en peso de un copolímero de etileno y
acetato de vinilo (proporción ponderal 92:8, (índice de
fusión aproximadamente 5, medido según DIN 53.735, 190/2).

1 parte en peso de peróxido de dicumilo

15 partes en peso de azodicarboxamida

3 partes en peso del mismo éster butilenglicólico de ácido
15 adípico del Ejemplo 1.

son transformadas igual a como se describe en el Ejemplo 1
para formar una placa de aproximadamente 3,5 mm de espesor
y a continuación para formar una banda continua de material
espumado de 11 mm de espesor.

20 Espuma E)

Como comparación se prepara una espuma tal como
se describe en el caso de la espuma D), pero sin adición
de éster butilenglicólico de ácido adípico. El afinamiento
de la estructura de las celdas lo muestra la figura 3.

25 Dado que el espesor de la banda continua de mate-
rial espumado producida influye sobre el tamaño de poros, en
los ejemplos comparativos se mantuvo constante la composi-
ción ponderal de la receta fundamental así como el espesor
de las bandas continuas terminadas. Por consiguiente exis-
30 te una absoluta comparabilidad de los tamaños de poros en-

1 tre sí. Los espesores de las espumas representadas en las
figuras eran los siguientes:

Espuma A (Ejemplo 1) 18 mm
Espuma B (Ejemplo comparativo) 18 mm
Espuma C (Ejemplo 2) 8 mm
Espuma B (Ejemplo comparativo) 8 mm
5 Espuma D (Ejemplo 3) 11 mm
Espuma E (Ejemplo comparativo) 11 mm

10 REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva, que se
15 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención, en España, son los que se recogen en las rei-
vindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la fabricación de una ban-
da continua de material espumado mediante reticulación y es-
20 pumado térmicos de un material sintético a base de poliols-
finas, conformado a la forma de una banda continua o placa,
que contiene un peróxido orgánico, un agente espumante así
como eventualmente aditivos usuales en distribución homogé-
nea, caracterizado porque a la mezcla que ha de ser confor-
25 mada a temperaturas por debajo de la temperatura de descom-
posición del peróxido y del agente espumante en el margen
termoplástico se añaden y distribuyen finamente, en calidad
de agentes reguladores de poros, ésteres de ácidos dicarbo-
xílicos y/o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos sa-
30 turados oligómeros y/o polímeros, con pesos moleculares me-

1 dios entre 500 y 40.000, preferiblemente entre 1.000 y
25.000, y con puntos de fluidez o con márgenes de fusión
por debajo de la temperatura de descomposición del peróxido
y del agente espumante.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque los ésteres de ácidos dicarboxílicos o
las mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos contienen
como componente de ácido : a) radicales de uno o varios
10 ácidos dicarboxílicos aromáticos eventualmente sustituidos
y/o sus derivados formadores de poliésteres; b) junto con
o en lugar de los radicales de ácidos dicarboxílicos men-
cionados bajo a), radicales de uno o varios ácidos dicarbo-
xílicos saturados de la fórmula $-OOC-R-COO-$. en la que R
significa un radical cicloalcohileno eventualmente susti-
15 tuído con alcoholo o un radical alcohileno con 2 a 8 átomos
de carbono en la cadena, que eventualmente tiene uno o va-
rios sustituyentes alcohílicos con 1 a 3 átomos de carbono,
y/o radicales de los derivados formadores de poliésteres,
así como en calidad de componente de diol contienen radica-
20 les de uno o varios dioles saturados de la fórmula $-O-R-O-$,
en la que R significa un radical alcohileno con 2 a 8 átomos
de carbono en la cadena eventualmente sustituido con uno o
varios grupos alcoholo con 1 a 3 átomos de carbono, el cual
radical alcohileno está interrumpido eventualmente por uno
25 o varios átomos de oxígeno o por uno o varios grupos ciclo-
alcohileno, o significa un radical monocíclico eventualmen-
te sustituido con alcoholo o un radical bicíclico, en el
cual los anillos están unidos entre sí mediante al menos
un átomo de carbono que no se encuentra en ningún anillo.

30 3ª.- Procedimiento según una o varias de las rei-

1 vindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque se emplean ésteres de ácidos dicarboxílicos o mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos, cuyos grupos terminales carboxilo y/o hidroxilo son hechos reaccionar total o parcialmente con
5 ácidos carboxílicos y/o alcoholes monofuncionales.

4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque los ésteres de ácidos dicarboxílicos o las mezclas de ésteres de ácidos dicarboxílicos son empleados en cantidades de 0,5 a 25
10 partes en peso, referido a 100 partes en peso de la mezcla que ha de ser conformada.

5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque en calidad de poliolefina se emplea polietileno, especialmente polietileno de presión alta.
15

6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA BANDA CONTINUA DE MATERIAL ESPUMADO"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para
20 los fines que se han especificado.

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

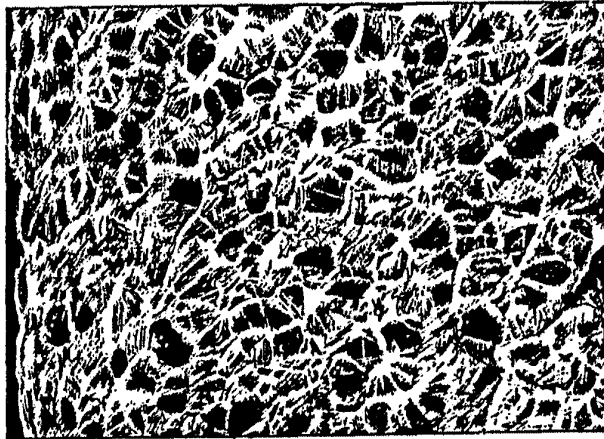
Madrid, 24.SET.1976

P.A.

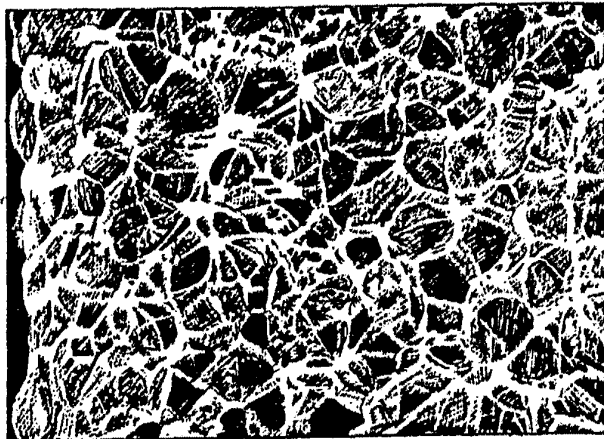
Alberto de Elizaburu
Por Poder,



Fig. 1



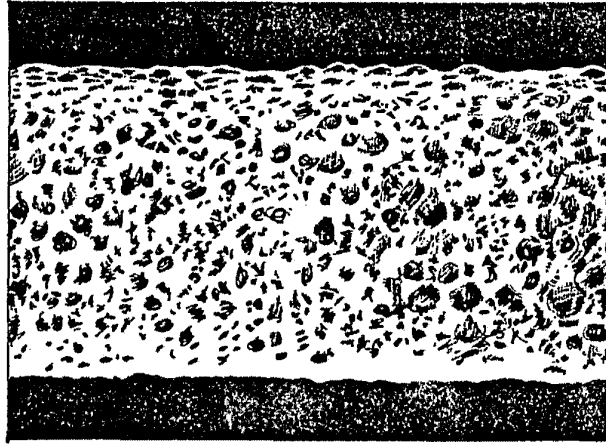
A - 18 mm



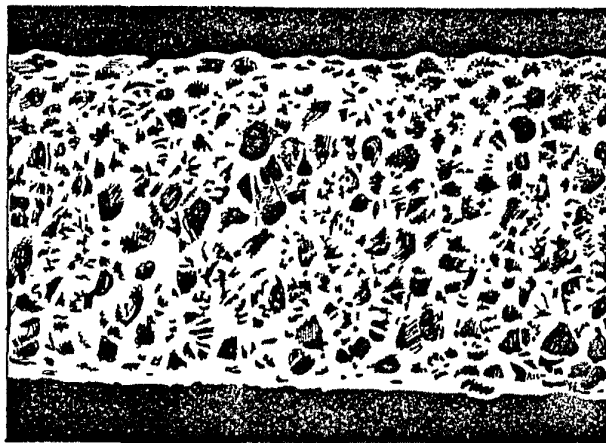
B - 18 mm

Alberto de Elzaburu
Por Poder *Arly*

Fig. 2



C - 8 mm

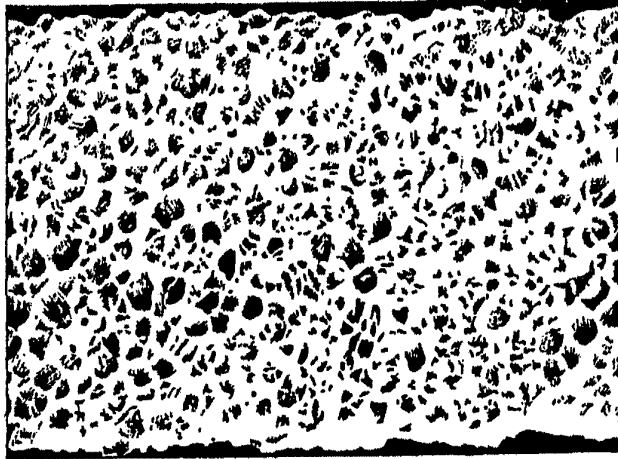


B - 8 mm

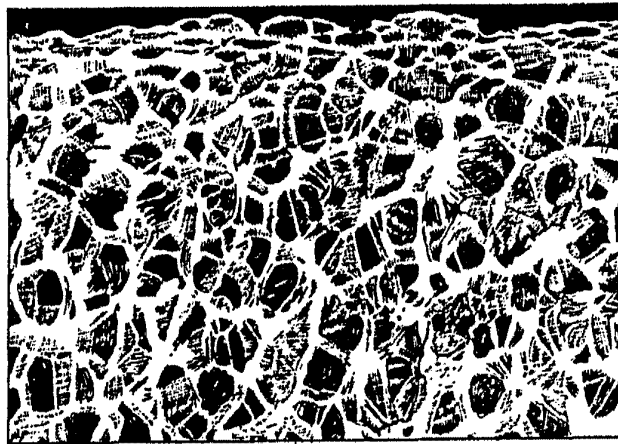
Alberto de Elzaburu
Por Poder,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Alberto de Elzaburu'. The signature is written in a cursive style with a prominent initial 'A' and a long, sweeping tail.

Fig. 3



D - 11 mm



E - 11 mm

Alberto de Elzaburu
Por Poder,