



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	-453.919		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		75 37 228	5 Diciembre de 1975		Francia
		76 35 471	25 Noviembre de 1.976		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	63	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B 41M		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE REGISTRO O DE REPRODUCCION SOBRE MATERIALES.

71	SOLICITANTE (S)
	LA CELLOPHANE.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	110, Boulevard Haussmann, 75008 Paris, Francia.

75	INVENTOR (ES)
	Claude GEINTREY, Ing.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo.

La presente invención se refiere a un material de registro o de reproducción que comprende un soporte revestido de una capa sensible que contiene un compuesto cromógeno capaz de reaccionar con un fenol para dar origen a una traza coloreada.

5.

Se conocen ya numerosos materiales de este tipo. En la patente americana nº 3.451.338 se describe un material que contiene espiropiranos que después de la complejación con un fenol dan origen a una traza coloreada de merocianina.

10.

En la patente americana nº 3.674.535 o en la patente francesa nº 2.172.386 se describen materiales a base de derivados del trifenilmetano que reacciona con los fenoles para engendrar una traza coloreada bajo la acción del calor. Materiales similares se conocen por la patente americana 2.663.653 en los que los compuestos cromógenos son sales férricas.

15.

Por último se conoce también la patente francesa 1.336.307 que se refiere a materiales que contienen compuestos diazóticos que reaccionan con fenoles libres para engendrar trazas coloreadas.

20.

Todos estos materiales de reproducción o de registro y sus procedimientos para la realización presentan sin embargo inconvenientes muy importantes que perjudican su amplia difusión: por un lado los fenoles se oxidan rápidamente y las reproducciones envejecen de prisa; de otro lado, es necesario impedir que reacciones demasiado rápidamente y provocar intempestivamente las reacciones coloreadas. Se debe por tanto buscar el estabilizarles para impedirles reaccionar prematuramente, pero esta estabilización, necesaria,

25.

30.

es a su vez perjudicial ya que frena a continuación la velocidad de reacción del compuesto y no bloquea químicamente las características reactivas del fenol.

5. La presente invención permite evitar estos inconvenientes. A este efecto, se caracteriza porque la capa sensible del material contiene además un feniluretano susceptible de engendrar in situ un fenol. El feniluretano presente en la capa resulta del bloqueo por un isocianato de los grupos hidroxilos de un compuesto fenólico. Bajo la acción
10. de una aportación de energía o de la puesta en contacto con algunos fluidos líquidos o gaseosos (tal como ello será descrito en detalle a continuación), el feniluretano presente en la capa puede entonces liberar un fenol que reacciona con el compuesto cromógeno.

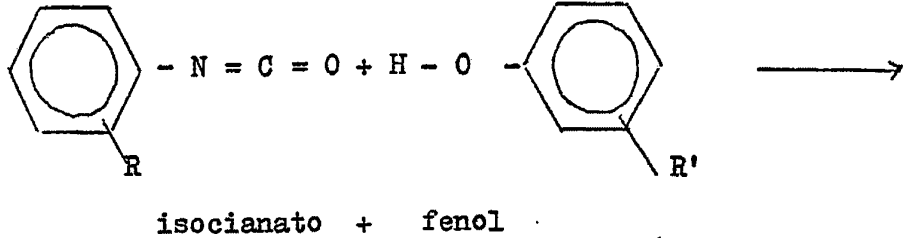
15. En ausencia de aportación de energía exterior o de puesta en contacto con un fluido, el feniluretano es un compuesto muy estable.

El material de registro o de reproducción según la invención presenta por tanto una gran estabilidad en el
20. almacenamiento y una resistencia fuertemente acrecentada a los fenómenos de envejecimiento. Los fenoles susceptibles de utilizarse en el marco de la invención son los mono, di o trifenoles bencénicos en los que el núcleo bencénico puede ser sustituido o no, o incluso los derivados del naftaleno. Se puede citar a título no limitativo los fenoles más corrientemente utilizados: el fenol, el resorcinol, el pirogalol, el floroglucinol, el 2-3 dihidroxi-naftaleno, el 4-4'
25. isopropilideno difenol, etc.

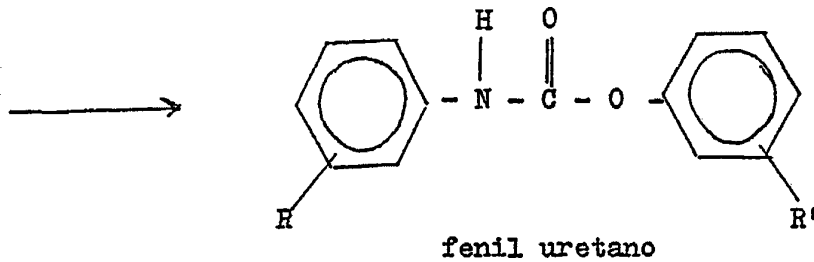
Los feniluretanos se obtienen como se sabe, por
30. reacción de un isocianato sobre fenol. La reacción se escri-

be:

5.



10.



15.

Todos los isocianatos son susceptibles de ser convenientes, dentro del marco de la invención, para bloquear los fenoles. Es evidentemente mas ventajoso utilizar los más simples y los más corrientes entre los que se puede citar, de forma no limitativa, el fenil isocianato, el diisocianato de toluileno, el 1-5 diisocianato de naftileno, el 4-4' diisocianato de difenil metano o incluso el 1-6 diisocianato de hexametileno, etc.

20.

Para preparar el feniluretano deseado, se hace reaccionar sobre un fenol una cantidad estequiométrica de un isocianato reactivo en un disolvente anhidro y no reactivo en presencia de un catalizador conocido tal como por ejemplo una amina terciaria alifática como la trietilamina. El producto de la reacción es a continuación recogido, filtrado, lavado y secado. La reacción de descomposición de los feniluretanos así preparados se produce entre 80 y 200°C.

25.

30.

Los compuestos cromógenos utilizados no son característicos de la invención: son todos los compuestos cromógenos susceptibles de reaccionar con un fenol para dar una

reacción coloreada. Entre ellos se puede citar los espiropiranos indolínicos o benzotiazólicos, los derivados del trifetilmetano, las sales férricas, así como algunos compuestos diazólicos.

5. De un modo general, la relación en peso entre el compuesto cromógeno y el feniluretano puede estar comprendida entre 0,01 y 10, pero preferentemente entre 0,1 y 1.

10. En algunos casos, puede ser útil añadir un aglutinante a la capa sensible. Se elegirá preferentemente éste entre los alcoholes polivinílicos, los ésteres polivinílicos, los ésteres acrílicos, los homo o copolímeros a base de policloloruro de vinilo o cualquier otro aglutinante conocido del experto.

15. Durante la descomposición del feniluretano en un fenol y un isocianato, este último podría, en algunas condiciones, ser liberado, lo que puede ser molesto. También, la capa sensible según la invención contiene productos susceptibles de reaccionar con el isocianato a fin de mantenerlo en la capa. Entre esto se puede citar, de forma no limitativa los alcoholes alifáticos, los poliéteres, los poliésteres hidroxilados, poseyendo estos cuerpos grupos OH libres que reaccionan con el isocianato. Los soportes utilizables son los soportes habitualmente utilizados en registro o reproducción, tales como el papel, materias plásticas, metales, adaptándose el aglutinante eventual de la capa al soporte.

20.

25.

Para poner en práctica estos materiales de registro o de reproducción, existen varios procedimientos posibles:

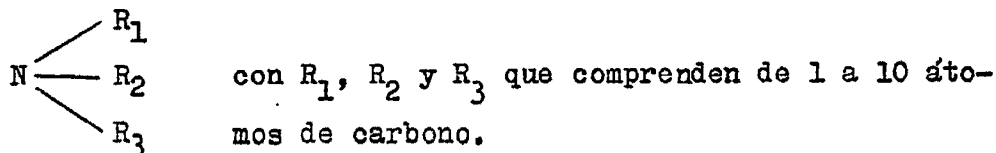
30. Un primer procedimiento consiste en descomponer el feniluretano presente en la capa sensible por aportación de energía, preferentemente térmica, que descompone éste de

modo a liberar el fenol que reacciona con el compuesto cromógeno.

5. A fin de disminuir la temperatura de puesta en práctica de las capas sensibles descritas más arriba, puede ser interesante incorporar a la capa sensible (o en forma de un sustrato o sobre-capas) un catalizador de descomposición del feniluretano susceptible de disminuir la temperatura de descomposición de éste. Se puede así alcanzar una temperatura de descomposición que puede ser descendida hasta las inmediaciones de los 80°C.

10. Entre los catalizadores, se puede citar, de forma no limitativa:

- el amoníaco,
- las bases, tales como la sosa, la potasa, etc.,
- 15. - las aminas alifáticas y preferentemente las aminas terciarias alifáticas de fórmula general:



20. - las poliaminas terciarias alifáticas cíclicas tales como por ejemplo la hexametileno tetramina, la trietileno diamina, etc.,
- las aminas hidroxiladas (o amino-alcoholes) tales como por ejemplo, las mono, di o trietanolamina, el 2-amino-1-butanol, el tri(hidroximetil)aminometano, etc.,
25. - las sales de amonio orgánicas o minerales tales como los carbonatos, hidrocarbonatos, formiatos, oxalatos, benzoatos, etc.,
- los derivados de la morfolina tales como la morfolina, la N-metil-morfolina, la 2-6 dimetilmorfolina, la N-amino-etil
- 30.

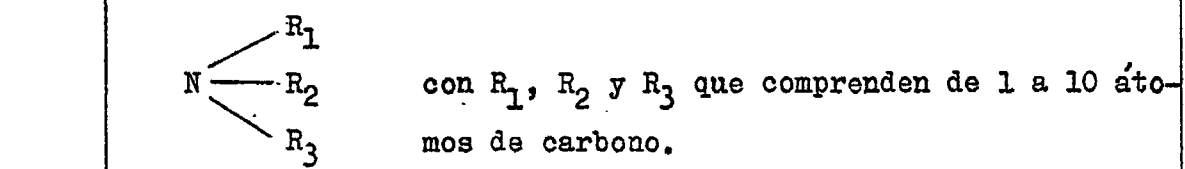
- morfolina, etc.,
5. - las sales metálicas de ácidos orgánicos, siendo los metales utilizables en particular el estaño, el calcio, el plomo, el zinc, el aluminio, etc., teniendo el ácido orgánico de 3 a 18 átomos de carbono y preferentemente de 5 a 10. En particular se puede citar el octoato de plomo, el octoato de zinc, el naftenato de calcio, etc.,
- las sales organo-estánnicas tales como por ejemplo el dilaurildibutilestaño,
10. - los productos o pares de productos que producen amoniaco con calor y en particular:
- . úrea, tiourea así como sus derivados,
 - . las sales de amonio descomponibles al calor tales como por ejemplo el carbonato de amonio, el benzoato de amonio, etc.,
15. . los pares de productos que por reacción al calor producen amoníacos tales como los pares de productos descritos en la patente francesa 1.403.004 (sal de amonio de ácido fuerte - compuesto metálico) o tales como los pares de
20. productos descritos en la patente francesa 1.418.156 (sal de ácido fuerte y de base débil - sal de ácido débil y de base fuerte).
25. En el caso de registro térmico, éste puede efectuarse con ayuda de una cabeza calentadora o de cualquier otro medio bien conocido del experto: la traza coloreada aparece entonces donde el material ha sido calentado.
30. En el caso de reproducción térmica, el material que comprende entonces un compuesto cromógeno fotosensible es insolado una o varias veces según los procedimientos diferentes conocidos, de tal modo que el cromógeno solo reaccione

5. selectivamente con el fenol ulteriormente liberado por aportación de energía térmica. Igualmente se pueden realizar reproducciones térmicas según el procedimiento de termocopia a infrarrojos, tal como el procedimiento conocido con la denominación Thermofax. Todos estos procedimientos son por su parte conocidos y salen del marco de la invención.

10. Otro procedimiento de realización de los materiales según la invención para permitir el desbloqueo del fenol y su reacción con el compuesto cromógeno, consiste en poner un fluido en contacto con la capa sensible según la invención, teniendo este fluido líquido o gaseoso la propiedad de desbloquear el fenol, es decir de descomponer el feniluretano, y permitir su reacción con el compuesto cromógeno.

15. Entre los fluidos susceptibles de descomponer el feniluretano y liberar el fenol, se puede citar en particular y de forma no limitativa:

- el amoníaco (gas) o el amoníaco (líquido)
- las bases, tales como la sosa, la potasa, etc.
- las aminas alifáticas y preferentemente las aminas terciarias alifáticas de fórmula general:



25. - las poliaminas terciarias alifáticas cíclicas tales como por ejemplo la hexametilina tetramina, la trietileno diamina, etc.

- las aminas hidroxiladas (o amino-alcoholes) tales como por ejemplo las mono, di o tri etanolamina, el 2-amino-1-butanol, el tri (hidroximetil) aminometano, etc.

30. - las sales de amonio orgánicas o minerales tales como los

carbonatos, hidrocarbonatos, formiato, oxalatos, benzoatos, etc.

5. - los derivados de la morfolina tales como la morfolina, la N-metil-morfolina, la 2-6 dimetilmorfolina, la N-aminoetil morfolina, etc.

10. Es evidente que los fluidos en forma gaseosa sólo son utilizables en reproducción, a fin de revelar el material previamente insolado según los procedimientos conocidos que salen del marco de la invención. Cuando el fluido está en forma líquida, es posible realizar registros sobre un material conforme a la invención con ayuda de una punta o de un estilete "entintador" de un tipo conocido, siendo sustituida la tinta por el líquido de desbloqueo del fenol.

15. Se puede también realizar reproducciones, como en el caso en que el fluido sea gaseoso, teniendo lugar el revelado del material por inmersión en el líquido. En todos los casos, podrá ser útil, a fin de acelerar la reacción y de secar el material, calentar ligeramente éste a una temperatura superior a 40°C. pero inferior a la temperatura de desbloqueo del fenol (descomposición térmica del feniluretano).

20. Una aplicación particularmente importante de la invención es la diazotípia, bajo todas sus formas, aunque el revelado sea térmico, por vía semi-húmeda o por vía gaseosa con ayuda de amoniaco. La invención aporta entonces un progreso considerable con respecto a los materiales de diazotípia bien conocidos del experto: al estar bloqueado el fenol por un isocianato bajo la forma de un feniluretano, no existe ningún riesgo de preopulación y el material puede almacenarse durante un espacio de tiempo indeterminado sin que exista la menor aparición de fenol en la capa. Se puede así limi-

25.

30.

5. tar notablemente la cantidad de adyuvantes de estabilización generalmente utilizada en estas capas. En el caso de la diazotípicia, no es necesario utilizar un aglutinante para asociar el compuesto diazótico y el feniluretano. Las proporciones en peso entre el compuesto diazótico y el copulante (es decir el feniluretano) pueden variar entre 0,3 y 3. En todos los casos los fluidos utilizados para el revelado pueden ser puros o en solución.

10. La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos de realización que siguen dados a título no limitativo.

EJEMPLO 1

15. En un frasco con tres cuellos provisto de un agitador, de un refrigerante ascendente y de una ampolla de bromo, se disponen 8 gramos de 2-3 dihidroxinaftaleno, 100 gramos de metil-etil-cetona (MERCK) secada y algunas gotas de trietilamina.

20. Se añaden gota a gota con ayuda de la ampolla de bromo, con agitación, 12 gramos de fenil-isocianato: Se calienta ligeramente; se forma un precipitado blanco que se filtra, se lava con (MERK) y se seca. Este precipitado es naftil difenil uretano.

25. Sobre un papel de base revestido de una capa barrera a los disolventes, se dispone la composición siguiente:
- 1 gramo de naftil difenil uretano
- 10 gramos de una solución al 10 % en tetrahidrofurano de resina AXRH (copolímero vinílico de la Sociedad Rhone-Poulenc).

30. La capa depositada es secada a 50°C.

Se prepara por otra parte en un triturador:

- 0,4 gramos de isopropil 3' 3' dimetil, 6 nitro, 8 metoxi espiro (2H-1 benzopirano-2,2' indolina)
- 10 gramos de una solución acuosa al 10 % de Rhodoviol 4/125 p (alcohol polivinílico de la Sociedad Rhone-Poulenc).

5. Se deposita esta composición bajo la regla de Mayer por encima de la capa anterior y se la seca a 70°C.

Una cabeza calentadora llevada a 150°C. provoca allí una traza azul negruzca sobre fondo claro.

EJEMPLO 2

10. Se opera como en el ejemplo 1 sustituyendo el 2-3 dihidroxinaftaleno por la misma cantidad de 4-4' isopropilideno difenil (Bisfenol A) y el fenil isocianato por la cantidad estequiométrica equivalente de 2-4 diisocianato de toluileno (TDI).

15. Se dispersan en un triturador:

- 20 gramos de bisfenol bloqueado con TDI,
- 100 gramos de Rhodoviol 4/20 (alcohol polivinílico de la Sociedad Rhone-Poulenc) al 10 % en agua,
- 2 gramos de cristal violeta lactona,
- 20. - 3 gramos de óxido de zinc,
- 10 gramos de etileno glicol.

25. Esta composición se deposita sobre un soporte a razón de 5 gramos por m² mediante una regla de Mayer y se seca. Una cabeza térmica llevada a 150°C. provoca allí la formación de una traza azul sobre fondo claro.

EJEMPLO 3

Se opera como en los ejemplos anteriores añadiendo a una molécula de pirogalol 3 moléculas de fenil isocianato. El pirogalol bloqueado que precipita es recogido y secado.

30. En un triturador de bolas se dispersan energicamente:

- 5 gramos de estearato férrico,
- 3 gramos de pirogalol bloqueado,
- 20 gramos de Rhovinal B 10 (butiral polivinílico de la Sociedad Rhone-Poulenc) al 10 % en isopropanol,
- 10 gramos de 1-4 butanodiol.

5.

Después de la enlucción sobre papel, una cabeza térmica llevada a 120°C. ocasiona la formación de trazas marrón oscuro sobre fondo blanco.

EJEMPLO 4

10.

Se prepara la composición siguiente:

- naftil difenil uretano 2,5 gramos
- 4 diazo 2-5 dibutoxi fenil morfolina cloro-zincato 3 gramos
- ácido cítrico 1,5 gramos
- agua 175 cm³
- metil etil cetona 175 cm³

15.

Esta solución se deposita sobre papel a razón de 2 gramos por m² y se seca.

20.

Por insolación a los rayos ultravioleta bajo un original positivo transparente y después calentamiento a 140°C. durante 20 segundos, se obtiene una imagen positiva azul del original.

EJEMPLO 5

Se prepara la composición siguiente:

25.

- naftil difenil metano 10 gramos
- 4, diazo 2-5 dibutoxi fenil morfolina 20 gramos
- ácido cítrico 10 gramos
- etileno glicol 10 ml.
- metiletilcetona 1 l.

30.

Esta composición a continuación es depositada so-

bre un soporte de papel a razón de 20 cm³/cm², y después se seca.

5. Después de la insolación bajo un positivo, las diferentes muestras son reveladas con una de las soluciones siguientes, con ayuda de un revelador de rodillo del tipo máquina "semi-húmeda":

- solución acuosa de sosa al 10 % en peso
- solución acuosa de etanol amina al 20 %
- solución acuosa de trietanol amina al 80 %
- 10. - solución acuosa de trietileno diamina al 5 %.

Se obtiene en estos casos una imagen azul de excelente calidad.

EJEMPLO 6

15. Se toma un material tal como el obtenido en el ejemplo 5. Después de la insolación bajo un positivo y revelado en contacto con vapores amoniacales de una máquina diazónica, se obtiene igualmente una copia de excelente calidad.

EJEMPLO 7

Se prepara la composición siguiente:

- | | | |
|-----|---|---------|
| 20. | p-dietilamino benceno diazonio borofluoruro | 10 g. |
| | pirogalol bloqueado con ayuda de tolueno diisocianato | 10 g. |
| | ácido cítrico | 5 g. |
| | etanol | 500 ml. |
| 25. | tiourea | 5 g. |

Después del enlucido sobre un soporte de papel y después de la insolación a través de un dispositivo, se revela la copia con ayuda de un líquido tal como:

- solución amoniacal normal (LN)
- 30. - piperidina pura

- N-metil morfolina pura.

5. Se obtiene una imagen de color marrón de excelente calidad a temperatura ambiente. A fin de secar el material, se puede calentar éste sin que la calidad de la copia sea mejorada.

EJEMPLO 8

10. Se toma la composición del ejemplo 7 enlucida de la misma manera sobre un soporte de papel, y después se insola a través de un dispositivo. Después del revelado en una solución acuosa de hidrógeno carbonato de amonio al 20 %, se seca el soporte a una temperatura superior o igual a 50°C. y se obtiene una copia de excelente calidad.

EJEMPLO 9

15. A la composición del ejemplo 1, se añade 0,05 g. de dilauril dibutil estaño. Después del enlucido sobre el soporte de papel, se obtiene la misma traza coloreada pero a una temperatura de 120°C.

EJEMPLO 10

20. En la composición del ejemplo 2, se añade 1 gramo de octoato de plomo. Se obtiene una traza coloreada de igual intensidad que en el ejemplo 2 a una temperatura de 140°C.

EJEMPLO 11

Sobre el material del ejemplo 3, se enlucen una sobrecapa compuesta de:

25. - Rhodoviol 4-125 (alcohol polivinílico de la Sociedad Rhone-Poulenc al 10 % en agua) 5 gramos
- trietilenodiamina 0,5 gramos

30. Se obtiene una traza coloreada marrón oscuro de igual intensidad que en el ejemplo 3, con una cabeza térmica llevada a una temperatura de 100°C.

EJEMPLO 12

Sobre el material del ejemplo 4, se deposita una sobrecapa constituida por una solución al 5 % en peso de carbonato de amonio en alcohol polivinílico.

5. Después de la insolación bajo un original translúcido, se revela el material a una temperatura de 120°C. y se obtiene una traza de color azul.

EJEMPLO 13

10. Se toma el material obtenido en el ejemplo 4. Se dispone en el dorso de éste, a razón de 10 g/m², la dispersión siguiente:

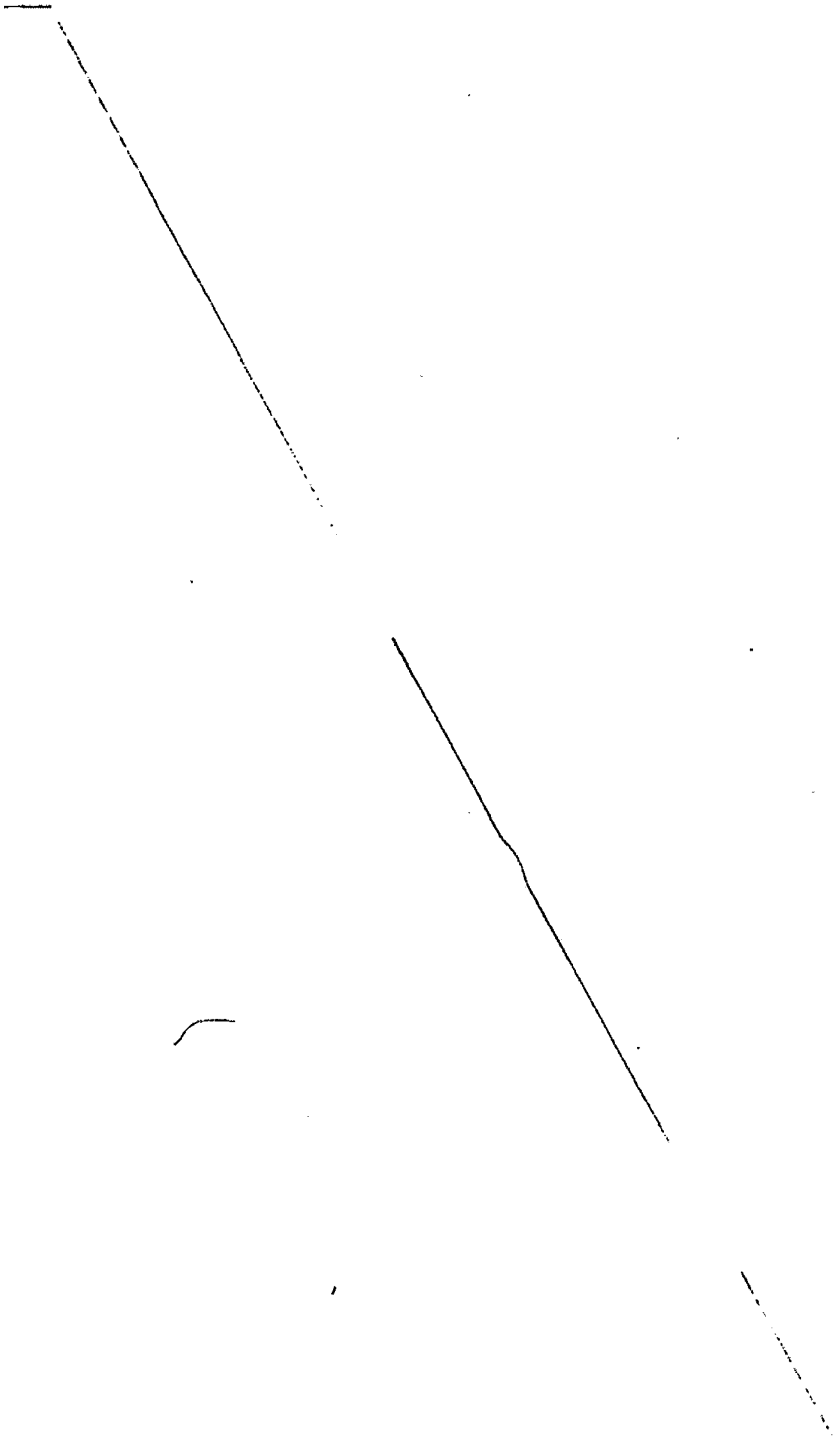
Borax triturado	5 gramos
Fluorosilicato de amonio triturado	15 gramos
Rhodopas H (acetato de polivinilo de la	
15. Sociedad Rhone-Poulenc)	5 gramos
Tolueno	30 ml.

20. Se realiza la insolación con rayos ultravioleta a través de un original translúcido, y después se calienta a 110°C. durante 10 segundos aproximadamente. Se obtiene una imagen positiva azul del original.

25. Los ejemplos anteriores han sido dados únicamente a título no limitativo a fin de ilustrar la invención, cuyas aplicaciones pueden ser entendidas por el experto: la invención es en efecto aplicable a todos los procedimientos de registro y de reproducción que hagan uso de fenoles, cuando se desea engendrar éste in situ, por desbloqueo del feniluretano presente en la capa sensible según la invención.

30. 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 alteren su principio fundamental.



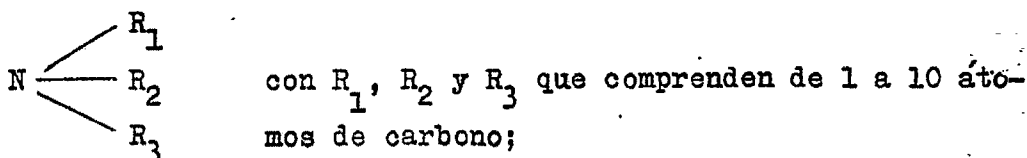
REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de registro o de reproducción sobre materiales del tipo que comprende un soporte revestido de una capa sensible que contiene un compuesto cromógeno, caracterizado porque comprende engendrar la traza coloreada por aportación de energía térmica que descompone el feniluretano, contenido sobre la capa sensible, para dar origen a un fenol que reacciona con el compuesto cromógeno.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto cromógeno es un espiropirano indolínico o benzotiazólico, un derivado del trifenilmetano, una sal férrica o un compuesto diazólico.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el feniluretano es tal que es susceptible de engendrar un fenol elegido ya sea entre los mono, di o trifenoles en los que el núcleo bencénico puede estar sustituido o no, o bien entre los derivados del naftaleno.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el feniluretano es tal que es susceptible de engendrar un fenol derivado del mono, o del dihidroxi naftaleno o del ácido β -hidroxi-naftóico.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la capa sensible contiene igualmente un aglutinante elegido en particular entre los alcoholes polivinílicos, los ésteres polivinílicos, los ésteres acrílicos, los homo o copolímeros a base de polícloruro de vinilo.
30. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la capa sensible contiene además un alcohol alifático, un poliéter hidroxilado o

un poliéster hidroxilado sólo o en mezcla.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la capa sensible comprende igualmente un catalizador de descomposición del feniluretano susceptible de disminuir la temperatura de descomposición de éste.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador de descomposición se elige entre: amoníaco; las bases, tales como la sosa, la potasa, etc.; las aminas alifáticas y preferentemente las aminas terciarias alifáticas de fórmula general:



15. las poliaminas terciarias alifáticas cíclicas tales como por ejemplo la hexametilina tetramina, la trietilenodiamina, etc.; las aminas hidroxiladas (o amino-alcoholes) tales como por ejemplo las mono, di o trietanolamina, el 2-amino-1-butanol, el tri(hidroximetil) aminometano, etc.; las sales de amonio orgánicas o minerales tales como los carbonatos, hidrocarbonatos, formiato, oxalatos, benzoatos, etc.; los derivados de la morfolina tales como la morfolina, la N-metil-morfolina, la 2-6 dimetilmorfolina, la N amino-etil morfolina, etc.;
20. las sales metálicas de ácidos orgánicos, siendo los metales utilizables en particular el estaño, el calcio, el plomo, el zinc, el aluminio, etc., teniendo el ácido orgánico de 3 a 18 átomos de carbono y preferentemente de 5 a 10; las sales organo-estánicas; productos o pares de productos que producen amoniaco con calor, y en particular: úrea, tiúrea, así como sus derivados; las sales de amonio descomponibles al
- 25.
- 30.

calor tales como por ejemplo el carbonato de amonio, el benzoato de amonio, etc.; y los pares de productos que por reacción con calor producen amoniaco, tales como los pares de productos descritos en la patente francesa 1.403.004.

5.

9.- Procedimiento de registro o de reproducción sobre materiales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 30 NOV. 1977

LA CELLOPHANE.

J. M. GOMEZ ASSES Y POMBO

p. p. Firmador J. Suarez Diaz

