

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO <b>457126</b>	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>23 MAR. 1977</b>	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 21 933	19 de Julio de 1.976	Francia.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29F5/00, C08J 3/24	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento y dispositivo de fabricacion continua de productos de materia termoplastica reticulada a partir de una mezcla que contiene un agente reticulante.

71 SOLICITANTE (S)
PONT.A.MOUSSON S.A., entidad francesa.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
residente en 91, Av. de la Liberation, 54000 NANCY, Francia.

72 INVENTOR (ES)
Thierry FULCONIS, Ing. Bernard GINGLINGER, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Jaime Gomez-Acebo y Modet.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación continua de productos de materias termoplásticas reticuladas y a un dispositivo para su realización. Más particularmente se refiere a la fabricación continua de productos de polietileno de elevada densidad reticulada.

5.

La reticulación, por la que dos cadenas próximas de polímero se unen directamente por mediación ó bien de una radiación ó bien de un carbono activado, es una operación conocida que puede aplicarse a las poliolefinas, a los polímeros vinílicos y a algunos elastómeros tales como los elastómeros de etileno-propileno.

10.

Su aplicación particular a las poliolefinas tales como el polietileno de baja densidad y a los elastómeros de etileno-propileno no presenta mayores dificultades cuando el carbono activado procede de un peróxido orgánico. En efecto, es totalmente posible

15.

diferenciar la fase de puesta en forma ó transformación de la fase reticulación, ó vulcanización para los elastómeros etileno-propileno. En este caso, las temperaturas necesarias para la transformación (extrusión, inyección, conformado), son inferiores a la temperatura que es necesaria de alcanzar para provocar la descomposición de los peróxidos orgánicos elásicamente empleados como por ejemplo:

20.

- peróxido de dicumilo
- peróxido de ditertiobutilo
- peróxido de 2,5-dimetil - 2,5-di-(t-butil)-hexano;
- peróxido de 2,5-dimetil - 2,5-di-(t-butil)- hexino 3

25.

Por este motivo subsiste un intervalo de temperatura suficiente para permitir transformar la materia plástica sin que sea provocada la descomposición del peróxido. En la fase de puesta en forma, la materia plástica es denominada reticulable y tiene una viscosidad que permite su transformación según los procedimientos clásicos de realización de las materias plásticas.

30.

- No ocurre lo mismo cuando es preciso reticular polietileno de elevada densidad. En este caso, ya no es posible diferenciar la fase de puesta en forma ó transformación, según los procedimientos clásicos como por ejemplo la extrusión ó la inyección, de la fase reticulación. La materia termoplástica no tendrá una viscosidad suficientemente pequeña que permita su puesta en forma más que a temperaturas de 170 a 220°C según la masa molecular del polietileno de elevada densidad. Ahora bién, estas temperaturas son superiores al umbral de descomposición de los peróxidos (aproximadamente 140°C para los peróxidos menos activos). No es por tanto posible fabricar objetos en polietileno de elevada densidad reticulado según los procedimientos que sirven para la reticulación de los polietilenos de baja densidad ó para la vulcanización de los elastómeros.
5. Esta es la razón por la que la presente invención tiene como finalidad remediar estas dificultades y, a este efecto, tiene por objeto un procedimiento de fabricación de productos de materia plástica reticulada a partir de una mezcla que contiene un agente reticulante, del tipo según el cual y de forma continua se pone en forma, merced a medios de presión, la mezcla de materia termoplástica y de agente reticulante, y después se provoca la reticulación con ayuda del agente, caracterizándose este procedimiento porque se coloca la mezcla reticulable en el interior de una zona de calcinación donde se la somete a la acción de los medios de presión y de una temperatura de calcinación al mismo tiempo que se la pone en forma, y se la conduce sin modificación de forma con ayuda de los mismos medios de presión a una zona donde, por elevación de la temperatura, se provoca finalmente la reticulación.
10. Este procedimiento es aplicable de forma particularmente ventajosa en la reticulación del polietileno de alta densidad, pa-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

ra el que la temperatura de fusión de los pequeños cristales es superior a 130°C. Los mejores resultados han sido conseguidos con polietilenos de densidad superior a 0,950 y masas moleculares de al menos 200.000, que pueden ir hasta más allá de 10<sup>6</sup>. Este procedimiento permite obtener en continuo perfilados, tubos, toberas, en los que la materia es reticulada de forma homogénea, tanto en el interior de la masa como en la perifería.

5. El interés de este procedimiento es que permite diferenciar en particular la fase de puesta en forma de la fase de reticulación del polietileno de alta densidad, lo que es imposible con los procedimientos clásicos de fabricación de perfilados ó tubos, produciéndose la reticulación prematuramente durante la puesta en forma.

10. En este procedimiento, la puesta en forma se efectúa directamente sobre una mezcla en polvo de polietileno de alta densidad y de agente reticulante, el producto es calcinado y después reticulado sin que exista riesgo de un calentamiento debido a cortaduras que pueden provocar una reticulación prematura de una parte del producto, ocasionando heterogeneidades del producto extrusionado, heterogeneidades que perjudican las características finales del producto. Como la reacción de reticulación es una reacción química cuya cinética es función de la temperatura, es importante para conseguir un producto homogéneo tener la misma elevación de temperatura por unidad de volumen de materia: esto es justo lo que realiza este procedimiento.

15. La presente invención tiene igualmente por objeto un dispositivo para la realización del procedimiento indicado que se caracteriza porque comprende, sucediéndose según un mismo eje, una alimentación de mezcla reticulable, una extrusionadora de calcinado y una extrusionadora de reticulación, delimitando estas ex

trusionadoras un espacio continuo en el que se ejercen medios de presión, y que comprenden cada una medios de calentamiento.

5. La materia es en primer lugar puesta en forma y después progresa en el utillaje sin modificación de forma, no experimentando el flujo de materia ninguna división, origen de heterogeneidad. El deslizamiento es perfectamente homogéneo y la materia avanza en el utillaje sin que pueda crearse zonas de estancación que provocan heterogeneidades de reticulación.

10. Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto a continuación con el transcurso de la descripción que sigue con referencia al dibujo anexo, dado únicamente a título de ejemplo no limitativo y en el que la figura única es una vista en sección vertical de un dispositivo de extrusión de producto reticulado según la invención.

15. Como se representa por esta figura, la extrusionadora, de eje vertical X-X, se compone de un armazón horizontal 1 solidario de un zócalo, no representado por mediación de montantes 2. El armazón 1 está horadado en su centro de un calibrado 3 y sirve de apoyo a una extrusionadora 4 de eje X-X, que presenta una placa de base 5 fijada sobre el armazón 1 por medio de tirantes 6 y de bulones 7. La extrusionadora 4 contiene, paralelamente a su eje, un dispositivo anular de calentamiento 8 que rodea el calibrado 9 de la extrusionadora 4, que es coaxial al calibrado 3 del armazón 1. La porción extrema superior de la extrusionadora 4 presenta un collarín 10 atravesado por los tirantes 6 y su cara superior soporta una tolva de alimentación 11 que está provista de un dispositivo anular de enfriamiento 12, por ejemplo de circulación de agua, y cuyo diámetro de apertura en la base corresponde al del calibrado 9. La tolva 11 descansa más precisamente sobre el collarín 10 por mediación de una corona metálica 11a que no es

20.

25.

30.

ni enfriada, ni calentada, y cuyas superficies de contacto están entalladas de modo a reducir la transmisión de calor.

5. Contra la placa de base 5 de la extrusionadora 4 y en el interior del armazón 1 se dispone verticalmente una segunda extrusionadora 13 coaxial a la extrusionadora 4 y que se mantiene en posición merced a una placa inferior de apoyo 14 que está horadada de una abertura 15 que corresponde al calibrado de la extrusionadora y se fija sobre los tirantes 6. El calibrado 9a de la extrusionadora 13 está provisto de un revestimiento anti-adherente 16, por ejemplo de polietetrafluoretileno, a fin de disminuir el flotamiento de la materia durante la reticulación y cuyo diámetro interior es idéntico al diámetro del calibrado 9 de la extrusionadora 4. El conjunto forma así, desde la base de la tolva 11 de alimentación hasta la abertura 15 de la placa de apoyo 14 un conducto rectilíneo cilíndrico. La extrusionadora 13 está igualmente provista de medios anulares de calentamiento, por ejemplo constituidos por resistencias eléctricas exteriores 17.

20. El armazón 1 sirve de soporte, exteriormente a la extrusionadora 4, a dos cilindros de gato 18, 19 que contiene pistones 20, 21 que gobiernan vástagos verticales 22, 23 sobre los que se fija una placa horizontal 24 por medio de bulones 25, 26. La placa 24 se monta deslizante sobre los tirantes 6 y presenta en su centro una abertura 27 alrededor de la cual se prolonga verticalmente por un manguito 28 que hace las veces de pistón, moldeado integralmente con esta placa 24 y que se extiende hacia el armazón 1. El pistón 28 lleva, en su base sobre la placa 24, medios de enfriamiento 29, tales como una circulación de agua. El diámetro exterior del pistón 28 está dimensionado de modo que este último coopere exteriormente con la pared del calibrado 9 agenciado en la extrusionadora 4.

- Los tirantes 6 soportan en su porción extrema superior, por encima de la placa 24, un zócalo 30 sobre el que se apoya un cilindro de gato 31 que contiene un pistón 32 solidario de un mandril ó punzón vertical 33 que se extiende al menos hasta la base de la extrusionadora inferior 13, montándose este punzón 33 deslizante en el interior del pistón 28 y presentando un revestimiento anti-adherente en la zona situada en el interior de la extrusionadora 13. El desplazamiento del punzón 33 es guiado por el zócalo 30 por una parte y por una placa horzional 34 moldeada integralmente con él y desliza sobre los tirantes 6, por otra parte. El punzón 33 comprende igualmente dos calentadores 35, 36, por ejemplo de circulación de aceite, extendiéndose el primero 35 a lo largo de la extrusionadora superior 4 y el segundo 36 a lo largo de la extrusionadora inferior 13.
- La mezcla reticulable destinada a la alimentación del dispositivo está constituida por una materia termoplástica en la que es repartido, de forma homogénea, un agente reticulante, previamente a la alimentación del dispositivo. Esta es realizada a partir de un depósito-dosificador 37 unido a la tolva 11 por un canalón 38 que debe asegurar una distribución homogéna del polvo en el intervalo existente entre el punzón 33 y las extrusionadoras 4 y 13. El dispositivo de enfriamiento 12 de la tolva permite evitar que la materia reticulable, cualquiera que sea su tiempo de estancia en la tolva, pueda en ningún caso alcanzar una temperatura que permita a la reticulación producirse. La zona enfriada de la materia se extiende en una longitud igual a una a dos veces el diámetro del punzón 33, ello a fin de asegurar un deslizamiento correcto del polvo entre el punzón 33 y las extrusionadora 4, 13.
- El funcionamiento del dispositivo así descrito es el si-

guiente:

5. Al comienzo de un ciclo, el pistón 28 está en posición superior y el punzón 33 igualmente. Merced a la acción de los pistones 20, 21, se hace descender el pistón 28 que viene a comprimir la materia dispuesta en la tolva 11 donde se mantiene a temperatura ambiente por el dispositivo de enfriamiento 12. El pistón 28 continua descendiendo y la materia es aplastada y después arrastrada a la extrusionadora 4, simultáneamente al punzón 33 que desciende libremente, bajo el efecto del arrastre de la materia, merced a una reducción de la presión que actúa sobre el pistón 32. Entonces es sometida en la extrusionadora 4 a una elevación de temperatura creada respectivamente por los elementos de calentamiento 8 y 35 de la extrusionadora 4 y del punzón 33. Al haber alcanzado el pistón 28 el punto más bajo de su carrera, la presión que actúa sobre los pistones 20, 21 es reducida y, al estar mantenido el pistón 28 en posición baja, el punzón 33 remonta con ayuda del pistón 32. Cuando este pistón a alcanzado su posición superior, el pistón 28 remonta a su vez y comienza de nuevo un ciclo.

20. La extrusionadora 4 constituye por tanto una zona de calentamiento de donde la materia es empujada, merced a los movimientos descendentes del pistón 28 a lo largo del punzón 33, a la zona de la extrusionadora 13 donde la temperatura está más elevada, de modo que la reticulación de la mezcla se provoque. La conducción rectilínea sin modificación de sección suprime todo riesgo de zona de estancación.

25. A la salida de la extrusionadora 13, el tubo ó perfilado T es colocado en una conformadora, no representada, donde es enfirado.

30. A título de ejemplo, la extrusión de tubo de 1°/16 y 20

mm de diámetros interior y exterior y 2 mm de espesor de pared y 2°/25 y 32 mm de diámetros interior y exterior y 3,5 mm de espesor de pared, ha sido realizada en las siguientes condiciones:

5. La materia termoplástica es un polietileno de elevada densidad, de masa molecular igual a 300.000 a 500.000, por ejemplo un polietileno PHILLIPS, de densidad 0,956 y de índice de viscosidad igual a 2 bajo una carga de 20 kg/cm<sup>2</sup>. Anteriormente, un cierto número de aditivos han sido mezclados de forma homogénea al polietileno utilizando por ejemplo un mezclador rápido de una ó dos cubas (cuba caliente y cuba fría).

10. Los aditivos comprenden un peróxido orgánico colorantes, antioxidantes, agentes anti-UV, lubricantes, que son todos ellos productos conocidos utilizados en la industria de transformación de las materias plásticas. En función de la catálisis y de las temperaturas de las diversas zonas, es posible extrusionar un producto más ó menos reticulado, utilizando por ejemplo una fórmula catalizada al 0,5% de peróxido de diterciobutilo, que contiene 0,4% de aceite a la silicona como lubricante.

15. En este caso, se trabaja a razón de 30 golpes de pistón por minuto y, para una carrera total del pistón de 40 mm, la longitud extrusionada es de 20 mm aproximadamente, siendo el desplazamiento del punzón de 20 a 25 mm. La temperatura de la materia a la salida de la zona de calcinación es del orden de 140°C. La temperatura debe ser en efecto superior a la temperatura de fusión de las zonas cristalinas del polietileno, es decir 135°C; debe, por el contrario, ser bastante débil para que la reticulación no se produzca prematuramente en el utillaje. Esta temperatura de la materia se obtiene calentando la pared de la extrusora a una temperatura de 140 a 200°C, y preferentemente entre 160 y 180°C.

20. La regulación entre 140 y 200°C es función de la veloci

25.

30.

dad de pasada por el utillaje y de la longitud de la zona de calcinación. En el presente caso, por ejemplo para un diámetro de 20 - 25 mm., la zona de calcinación tiene una longitud de 390 mm para un caudal líneal de 20 a 50 metros/hora.

5. La temperatura de calentamiento de la extrusionadora 13 de reticulación está comprendida entre 200 y 300°C. Es preciso en efecto evitar que la masa del polietileno a su vez alcance una temperatura superior a 250°C, puesto que comenzaría a degradarse y los revestimientos PTFE utilizados tienen por lo demás una duración debida inversamente proporcional a la temperatura.

10. La presión aplicada por el pistón 28 es en todos los casos inferior a 1800 bares. Habitualmente está comprendida entre 500 y 1500bares, puesto que es función de la temperatura de la zona de calcinación, y función de la viscosidad del producto. De forma general, es inversamente proporcional a la temperatura en la zona de calcinación.

15. En el tubo T, se tiene una presión máxima en el límite entre las zonas de calcinación y de reticulación, a la altura de la extrusionadora de reticulación y más precisamente a su entrada. Por lo demás, el tiempo de estancia es idéntico para toda la materia, lo que es importante para la reticulación.

20. Porciones de tubos extrusionadas han sido sometidas a ensayos de resistencia a la tracción, de alargamiento, de esfuerzo de estallido instantaneo y a medidas del grado de gel, es decir del porcentaje de materia reticulada. Los valores obtenidos han sido a grupados en el cuadro siguiente, que pone de manifiesto el carácter ventajoso del procedimiento y del dispositivo según la invención.

25.

C U A D R O

TEMPERATURA		PRESION del pistón	CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO EXTRUSIONADO.			
Zona de calcinación A (extrusora 4 y punzon 33)	Zona de reticulación 13 (extrusora 13 y punzon 33)		grado del gel	Ensayo de tracción Esfuerzo kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento	Ensayo bajo presión a 100°C (esfuerzo: 40 bares)
160°C	200°C	1200bares	< 20%	≥ 250	500%	< 50 H
160°C	220°C	1000Bares	60-70%	≥ 230	300%	≥ 5.000 H
180°C	220°C	700bares	90-95%	≥ 210	100%	≥ 5.000 H

C U A D R O

TEMPERATURA		PRESION	
Zona de calcinación A (extrusionadora 4 y punzon 33)	Zona de reticulación 13 (extrusionadora 13 y punzón 33)	del pistón	gr del
160°C	200°C	1200bares	< 2
160°C	220°C	1000Bares	60-7
180°C	220°C	700bares	90-9

CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO EXTRUSIONADO.

grado del gel	Ensayo de tracción		Ensayo bajo presión a 100°C (esfuerzo: 40 bares)
	Esfuerzo kg/cm <sup>2</sup>	Alargamiento	
< 20%	≥ 250	500%	< 50 H
60-70%	≥ 230	300%	75.000 H
90-95%	≥ 210	100%	75.000 H

Según una variante de realización, el punzón 33 se monta fijo sobre su apoyo 30. El funcionamiento del dispositivo es entonces el siguiente:

5. Al comienzo del ciclo, el pistón 28 está en posición superior. Merced a la acción de los pistones 20, 21, se hace descender el pistón 28 que comprime la materia dispuesta en la tolva 11 donde es mantenida a temperatura ambiente por el dispositivo de enfriamiento 12. El pistón 28 continua descendiendo y la materia es aplastada y después arrastrada a la extrusionadora 4, sin arrastrar el punzón 33 que permanece inmóvil. Una vez alcanzado por el pistón 28 la parte más inferior de su carrera, es remontado a su posición de partida y comienza de nuevo otro ciclo.

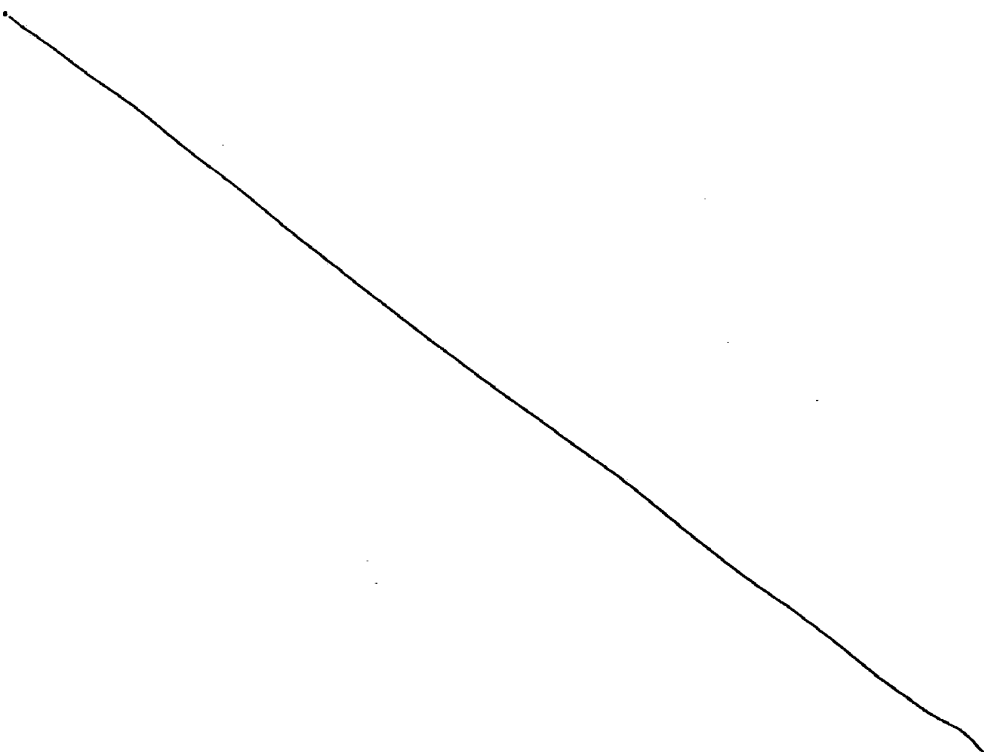
10. En estas condiciones se ha extrusionado una fórmula del mismo tipo que en el ejemplo anterior. Las temperaturas permanecen idénticas y las presiones pasan a 1.500-1800 bares. Las características de los productos obtenidos son idénticas a las dadas en el ejemplo 1.

15. Según otra variante de realización del dispositivo, no se ha previsto ni placa 24, ni pistones 20 y 21 y el pistón 28 forma una sola e idéntica pieza con el punzón 33. El pistón 28 está constituido en éste caso por una parte moldeada integralmente en la zona superior del punzón. Merced a la acción del pistón 32, se hace descender el punzón 33. La parte del punzón 33 que cumple la misión del pistón 28 penetra en la extrusionadora 4 y comprime la materia dispuesta en la tolva 11. La materia es aplastada y después arrastrada a la extrusionadora 4. El pistón-punzón 33-28 alcanza la parte interior de su carrera e inmediatamente remonta a su posición de partida por mediación del pistón 32. Una fórmula ha sido extrusionada en este dispositivo, siendo la fórmula utilizada del mismo tipo que en el ejemplo 1. Para presiones

5. comprendidas entre 500 y 1.000 bares, la temperatura de la zona de calcinación está comprendida entre 140 y 160°C, y la temperatura de la zona de reticulación, entre 200 y 250°C. Los grados de gel varían de 20 a 95%, la resistencia a la ruptura a la tracción de 250 a 200 kg/cm<sup>2</sup>, el alargamiento de más de 500 a 100% aproximadamente, y los ensayos bajo esfuerzo de 10 a más de 5.000 horas.

10. En esta memoria se ha descrito e ilustrado la modalidad preferente del invento, pero se pueden efectuar cambios y modificaciones y se pueden utilizar algunas características en combinaciones diferentes sin desviarse del alcance del invento definido en las reivindicaciones.

15. 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 y dispositivo de fabricación continua de productos de materia termoplástica reticulada a partir de una mezcla que contiene un agente reticulante, procedimiento según el cual se conforma, merced a medios de presión, la mezcla de materia termoplástica y de agente reticulante y después se provoca la reticulación con ayuda del mencionado agente, procedimiento caracterizado porque se coloca la mezcla reticulable en el interior de una zona de calcinación donde se la somete a la acción de los medios de presión y de una temperatura de calcinación al mismo tiempo que se la conforma y se la conduce sin modificación de forma con ayuda de los mismos medios de presión a una zona donde, por elevación de la temperatura, se provoca finalmente la reticulación.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace pasar la mezcla reticulable de forma rectilínea al interior de las zonas de calcinación y de reticulación.

20. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hace pasar la mezcla reticulable bajo una sección de paso constante al interior de las zonas de calcinación y de reticulación.

25. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso de polietileno de alta densidad, superior a 0,950, y de peso molecular superior ó igual a 200.000, la temperatura de la zona de reticulación está comprendida entre 200 y 300°C.

30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de la zona de calcinación está comprendida entre 160 y 180°C.

5. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso de polietileno de alta densidad, superior a 0,950, y de peso molecular superior ó igual a 200.000, la temperatura de la zona de reticulación está comprendida entre 200 y 300°C.

10. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el caso de polietileno de alta densidad, superior a 0,950, y de peso molecular superior ó igual a 200.000, la presión ejercida sobre la materia reticulable está comprendida entre 500 y 1.800 kg/cm<sup>2</sup>.

15. 8.- Dispositivo para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende, sugeriéndose según un mismo eje, una alimentación de mezcla reticulable, una extrusionadora de calcinación y una extrusionadora de reticulación, delimitando estas extrusionadoras un espacio continuo en el que se ejercen medios de presión y que comprenden cada una medios de calentamiento.

20. 9.- Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende un punzón dispuesto en el interior de las extrusionadoras de calcinación y de reticulación y que agencia con éstas un espacio anular, comprendiendo este punzón igualmente medio de calentamiento interiores distintos a la altura de la extrusionadora de calcinación y de la extrusionadora de reticulación, estando entonces constituidos los medios de presión por un pistón anular.

25. 10.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque el punzón está montado móvil según la misma dirección que el pistón, con una carrera inferior a la de este pistón.

30. 11.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque el punzón es fijo.

12.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque el pistón es solidario del punzón.

5. 13.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque la alimentación de materia reticulable comprende medios de enfriamiento.

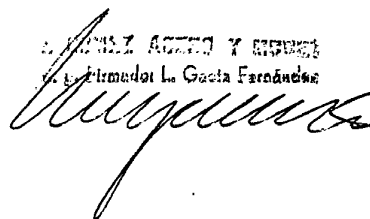
10. 14.- Procedimiento y dispositivo de fabricación continua de productos de materia termoplástica reticulada a partir de una mezcla que contiene un agente reticulante, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

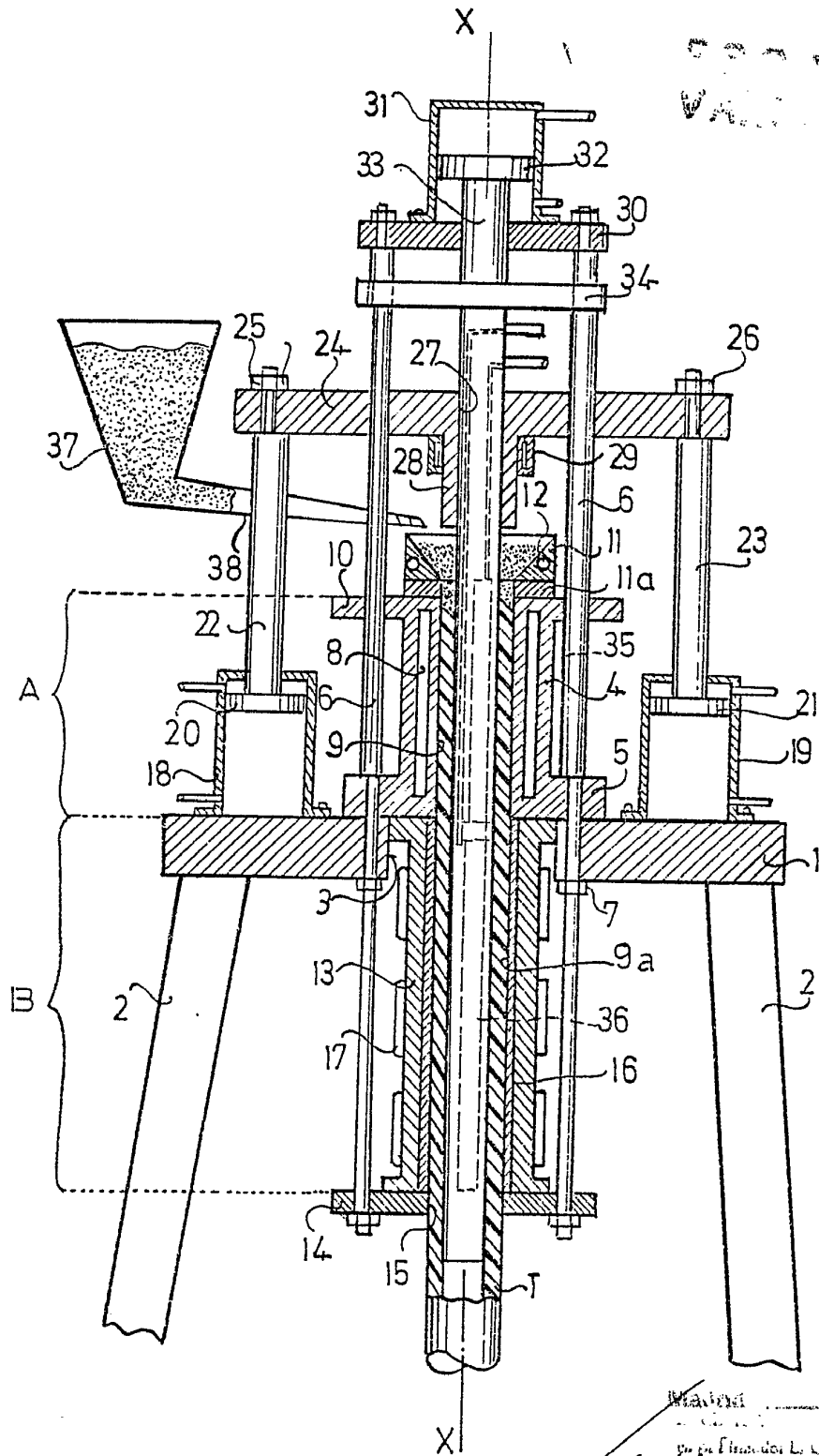
Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAR. 1977

PONT.A.MOUSSON S.A.

AL SEÑOR AGENTE Y EXPEDIENTE  
F. L. GARCÍA FERNÁNDEZ





ESCALA VARIABLE .

W. A. ...  
por el Instituto de Estudios Científicos y Tecnológicos