

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO	21	461.845	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION		23-8-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
35158/75	24-8-76	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO DE ELECTRODEPOSICION DE CROMO

71 SOLICITANTE (S)
ALBRIGHT AND WILSON LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 3 - Oldbury, Warley, West Midlands -Gran Bretaña

72 INVENTOR (ES)
Brian Allen y John Cooper Crowther, británicos.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

OF.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Baños electrolíticos que contienen cromo trivalente y como complejantes, un ácido carboxílico, un bromuro y amoniacó, que presentan mayor estabilidad cuando el ácido carboxílico es una mezcla de formiato y hasta un tercio del peso del ácido carboxílico es un acetato.

5

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere al cromado electrolítico a partir de soluciones de cromo trivalente y es una modificación de la invención descrita en nuestra solicitud de patente británica n° 57.872/73.

10

En la mencionada solicitud, se describe y reivindica un baño de cromado electrolítico constituido por una solución acuosa que contiene cromo trivalente, formiato o acetato, bromuro y amoniaco, juntos, preferiblemente con boratos y sales conductoras como cloruros o sulfatos de metales alcalinos. Un problema que aparece algunas veces en los baños de este tipo es la tendencia a que precipite el cromo.

15

Hemos descubierto que se obtiene un baño con mayor estabilidad si se utilizan formiato y acetato mezclados en ciertas proporciones.

20

Nuestra invención proporciona un baño acuoso de cromado electrolítico que contiene de 0,1 a 1,2 moles por litro de cromo trivalente, de 0,5 a 3 moles de formiato por mol de cromo trivalente, de 0,1 a 0,5 moles de acetato por mol de formiato, como mínimo 0,01 moles por litro de bromuro y como mínimo 0,05 moles por litro de amoniaco.

25

Preferiblemente el baño contiene como mínimo 0,1 moles por litro de borato y también preferiblemente como mínimo 0,5 moles por litro de un metal alcalino como sodio o pota-

30

1 sio. Preferiblemente el baño contiene además de 0,5 a 5 moles de sulfato y/o de 0,5 a 5 moles de cloruro. El baño también puede contener fluoruro y preferiblemente un agente humectante.

5 Los constituyentes del baño pueden ser resumidos como sigue:

(A) Cromo trivalente

10 Este es un ingrediente esencial de la solución de la invención. Unas proporciones inferiores a 0,1M o superiores a 1,2M de cromo trivalente producen una pérdida importante del poder cubriente y la concentración, por lo tanto, debe mantenerse dentro de estos límites y preferiblemente entre 0,2 y 0,6M. Preferiblemente la solución está prácticamente exenta de cromo hexavalente y también preferiblemente el cromo en la solución se encuentra presente prácticamente en su totalidad en forma de cromo trivalente antes del cromado.

15 (B) Bromuro

20 Este es un ingrediente esencial. La concentración de bromuro debe mantenerse por encima de 0,01M para evitar la formación de cromo hexavalente y reducir la velocidad de deposición. La concentración máxima no es crítica pero típicamente es inferior a 4M y preferiblemente inferior a 1M. El yoduro funciona de forma similar al bromuro pero presenta el inconveniente de que el yodo libre, que se formaría durante el cromado, solamente es soluble en una proporción del 0,03 % en peso en agua en comparación con el 4 % en el caso del bromo. Por consiguiente, los intentos de utilizar yoduro en lugar de bromuro conducen a una precipitación inaceptable de yodo.

25 Además, el yoduro es demasiado caro para ser utilizado económicamente en lugar del bromuro. Sin embargo, en principio es

30

1 posible sustituir una parte minoritaria del bromuro por yoduro y cuando nos referimos aquí al bromuro no excluimos el bromuro que contiene trazas de yoduro.

5 (C) Formiato

Este es un ingrediente esencial. Típicamente, la relación de formiato a cromo no debe pasar de 3:1 y preferiblemente no es superior a 2,5:1 sobre una base molar, para evitar una precipitación inaceptablemente severa de la correspondiente sal de cromo. Si la proporción es inferior a 0,5:1, el poder cubriente es indeseablemente reducido. Preferiblemente, la relación molar total de formiato y acetato a cromo está comprendida entre 3:1 y 1:1 y todavía mejor entre 2,5:1 y 1:1, v.g. alrededor de 2:1.

15 (D) Acetato

Este es un constituyente esencial del baño. La presencia de acetato además del formiato aumenta la estabilidad del baño. Empleando menos de alrededor de 0,1 moles de acetato por mol de formiato el riesgo de precipitación del cromo del baño es indeseablemente alto. Con una cantidad excesiva de acetato suele reducirse la velocidad de cromado. La proporción de acetato no debe pasar de 0,5 moles por mol de formiato. Sin embargo, para obtener velocidades de cromado comerciales satisfactorias, la proporción de acetato es preferiblemente de 0,2 a 0,4 moles por mol de formiato y todavía mejor de 0,2 a 0,3, v.g. 0,25, moles por mol de formiato.

25 (E) Amonio

La presencia de amonio es una característica esencial de esta invención. Generalmente, si la concentración de amonio es inferior a 0,1M, disminuye el poder cubriente a gran densidad de corriente. El límite superior no es crítico y el amo-

30

1 nio puede encontrarse en concentraciones hasta la saturación,
es decir, alrededor de 4M. Preferiblemente el amonio se en-
cuentra a una concentración de 1 a 3M. El amonio está pre-
sente en forma de NH_4^+ . Es preferible que no haya iones amo-
5 nio sustituidos como hidroxilamonio, hidrazonio, alquilamo-
nio, arilamonio o iones heterocíclicos como piridinio, ya
que influyen adversamente en la deposición del cromo.

(F) Borato.

10 Aunque es posible cromar con soluciones de nuestra in-
vención que no contengan borato, no hemos podido obtener lo
que consideramos resultados totalmente satisfactorios, a es-
cala comercial, en ausencia de borato. Las concentraciones
inferiores a 0,1M dan lugar a un poder cubriente indeseable-
mente bajo. El límite superior no es crítico pero generalmen-
15 te preferimos emplear borato de 0,5 a 1M. La función del bo-
rato no es clara. Sus beneficiosos efectos pueden ser debidos
en parte a su acción reguladora del pH. Sin embargo, otras
sales reguladoras, como fosfatos y citratos, parecen relati-
vamente ineficaces.

20 (G) Ión hidrógeno

Los mejores resultados se obtienen cuando el baño es
algo ácido. A valores bajos del pH (inferiores a 2), se pro-
duce cierta pérdida del poder cubriente que resulta incepta-
ble por debajo de pH 1. Si el pH es superior a 4, la veloci-
25 dad de cromado suele ser indeseablemente baja. El pH óptimo
está comprendido entre 2 y 3,5.

(H) Cloruro y/o fluoruro

30 Su presencia es opcional, pero en el caso del cloruro,
es preferida. La cantidad puede variar entre 0 y el máximo
permitido por razones de solubilidad. El cloruro se introduce

1 generalmente en el baño como el anión de la sal conductora
(v.g. cloruro sódico), como cloruro amónico, que constituye
un medio conveniente de introducir el amonio necesario en el
baño, como cloruro crómico que opcionalmente puede ser uti-
5 lizado para suministrar por lo menos parte del cromo reque-
rido y/o como ácido clorhídrico, que constituye un medio
conveniente de ajustar el pH del baño. Preferiblemente la
cantidad de cloruro es de 0,5M como mínimo y todavía mejor
de 1M como mínimo, v.g. 1,5 a 5M. Un intervalo especialmen-
10 te conveniente es de 2 a 3,5M.

(I) Sulfato

Es un ingrediente opcional pero preferido. La cantidad
de sulfato, como la de cloruro, puede variar entre 0 y la can-
tidad máxima compatible con la solución. En un tipo de baño,
15 especialmente preferido, la cantidad de sulfato es inferior
a la de haluro total y preferiblemente inferior a la de clo-
ruro total. En un tipo diferente de baño, sin embargo, la
proporción de sulfato es superior a la proporción de haluro
y puede ser el anión predominante en el baño. Como el cloru-
20 ro, el sulfato puede introducirse en el baño como anión de la
sal conductora o de las sales de amonio o de cromo o en forma
de ácido sulfúrico. Las concentraciones típicas de sulfato
pueden estar comprendidas entre 0 y 5M, preferiblemente 0,5
y 4, v.g. 0,6 a 3 y todavía mejor entre 0,6 y 1,2M. Preferi-
25 blemente, las concentraciones combinadas de cloruro y sulfato
son como mínimo 1M, v.g. 2M por lo menos y todavía mejor de
2,5 a 3,5M.

(J) Metales traza

30 El hierro y/o el níquel están preferiblemente presentes
en las soluciones de esta invención en proporciones compren-

1
5
10
15
20
25
30

didas entre 30 y 150 ppm en total para obtener un poder cubriente óptimo. La proporción de hierro puede ser superior a este valor si se desea depositar aleaciones de cromo y hierro. La proporción de níquel, sin embargo, no debe pasar de 150 ppm cuando está solo o de 100 ppm en presencia de cantidades sustanciales de hierro. Cantidades mayores de níquel producen coloraciones en el depósito. La mayor parte de los otros metales traza, como cobalto, cobre, plomo y cinc, son altamente objetables cuando alguno de ellos está presente en proporciones superiores a alrededor de 30 ppm. Preferiblemente, la concentración total de estos metales traza debe ser inferior a 30 ppm y todavía mejor inferior a 20 ppm.

(K) Metales alcalinos y/o alcalino-térreos

Estos son opcionales pero, en el caso de los metales alcalinos, es preferible que estén presentes. Pueden ser sodio, potasio o litio o menos preferiblemente metales alcalino-térreos como calcio o magnesio u otros iones metálicos que no se depositan de la solución con el cromo. La cantidad de estos metales no es crítica siempre que no precipiten en presencia de los otros componentes. Su presencia es útil para aumentar la conductividad del baño. Preferiblemente se encuentra en proporciones comprendidas entre 0,1 moles/litro como mínimo y la saturación de la solución.

(L) Agentes tensoactivos

Estos son opcionales pero es preferible que estén presentes en cantidades efectivas y compatibles. Los agentes humectantes y antiespumantes se utilizan en la tecnología de la deposición metálica y los expertos en este campo conocen muchos ejemplos adecuados. En esta invención puede utilizarse cualquiera de los agentes humectantes comúnmente empleados

1 en la deposición con cromo hexavalente. Sin embargo, como
las soluciones de esta invención son mucho menos fuertemente
oxidantes que las soluciones de cromo hexavalente, también
es posible, y preferido, utilizar los agentes humectantes
5 más baratos comúnmente empleados en los tipos menos agresivos
de soluciones de deposición. La restricción principal sobre
la eficacia de los agentes humectantes surge de la presencia
de bromo libre en la solución. Los agentes tensoactivos
que son susceptibles de bromación no son por lo tanto re-
comendados, es decir, no se recomiendan la mayor parte de
10 los agentes tensoactivos no iónicos. Los agentes tensoactivos
utilizados de acuerdo con esta invención son típicamente
catiónicos o preferiblemente aniónicos, v.g. sulfosuccinatos,
alquilbencenosulfonatos de 8 a 20 átomos de carbono alifático,
15 como dodecylbencenosulfonato sódico, alquilsulfatos de
8 a 20 átomos de carbono como laurilsulfato sódico y alquil-
éter-sulfatos como laurilpolietoxisulfatos de sodio. Si la
solución presenta tendencia indeseable a la formación de
espumas, también es posible, opcionalmente, incluir antiespu-
20 mantes compatibles, v.g. alcoholes grasos como el alcohol
octílico. La elección de los agentes tensoactivos para uso
en esta solución es una cuestión rutinaria, fácilmente al
alcance del que posea la competencia habitual en este campo.
La cantidad de agente humectante utilizada está de acuerdo
25 con la práctica normal, por ejemplo de 0,1 a 10 partes por
mil.

30 Es preferible que las soluciones de esta invención estén
constituídas esencialmente por las especies antes cita-
das. Sin embargo, no excluimos la presencia de cantidades mi-
noritarias de otras especies que sean compatibles con las so-

1 luciones y que no afecten adversamente a las propiedades de de-
posición en grado considerable. Generalmente, se prefiere
que el ión nitrato esté esencialmente ausente ya que suele
5 inhibir la deposición del cromo. El ion sulfato, que ante-
riormente había sido recomendado como aditivo a los baños
de cromado electrolítico, también ejerce un efecto adverso
si se encuentra en concentraciones superiores a 0,01M apro-
ximadamente, pero otras especies, orgánicas o inorgánicas,
10 que no inhiban la deposición del cromo o que no reduzcan ma-
terialmente el poder cubriente o no creen problemas inacep-
tables de toxicidad, pueden estar presentes opcionalmente.
Mediante sencillo ensayo, puede determinarse rutinariamente
si cualquier especie particular puede ser tolerada por la
solución.

15 El baño puede prepararse convenientemente disolviendo
en agua las sales solubles en agua de las especies requeri-
das, en cantidad suficiente para proporcionar la concentra-
ción deseada. Las sales típicas que pueden utilizarse son el
cloruro crómico, sulfato crómico, bromuro potásico, bromuro
20 sódico, bromuro amónico, formiato potásico, borato sódico,
cloruro amónico, sulfato amónico y cloruro sódico.

25 Si se desea, las especies catiónicas pueden agregarse
total o parcialmente en forma de bases como, por ejemplo,
amoníaco acuoso. Una forma especialmente conveniente de cro-
mo es el sulfato de cromo básico, que se encuentra en el mer-
cado en los líquidos de curtido al cromo. Por ejemplo, el
sulfato crómico básico al 33 %, obtenido por reducción de
dicromato sódico con dióxido de azufre, es un artículo comer-
30 cial corriente y una ventaja de la invención es que es posi-
ble utilizar estas fuentes de cromo relativamente baratas y

1 fácilmente asequibles. Sin embargo, no excluimos el uso de sales como formiato o acetato de cromo.

5 Las especies aniónicas pueden ser agregadas, por lo menos en parte, en forma de ácidos, v.g. clorhídrico, sulfúrico, bórico, fórmico o acético. Preferiblemente, cuando las especies esenciales se han disuelto, el pH puede ser ajustado por adición, por ejemplo, de hidróxido amónico, sódico o potásico. Es preferible ajustar el pH inicialmente en la parte superior de la región preferida, v.g. 2,5 a 4. En uso, el pH tiende a bajar y debe ser mantenido dentro del intervalo de 2,5 a 3,5 mediante ajustes ocasionales.

10 El baño puede prepararse a la temperatura ambiente. Alternativamente, el baño puede prepararse a temperatura elevada (v.g. 70°C), dejándolo enfriar después. Típicamente el enfriamiento puede durar de 10 a 24 horas. A diferencia de los baños a base de formiato de la técnica anterior, no es necesario realizar una operación inicial de "deposición" inmediatamente después de haber preparado el baño ni agregar un exceso de formiato durante su preparación.

15 La solución se utiliza preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 15 y 30°C, v.g. 20 a 25°C. Pueden emplearse densidades de corriente entre 5 y 1000 amperios/pie² (0,54 y 107,5 amperios/dm²) (v.g. alrededor de 100 amperios/pie² o 10,7 amperios/dm²).

20 El sistema es útil para depositar sobre plásticos y substratos no ferrosos así como sobre los substratos ferrosos o de níquel más convencionales. La deposición sobre plásticos (habitualmente ABS) es común con las soluciones de cromo hexavalente. Los procedimientos utilizados son muy conocidos y están descritos, por ejemplo, en la obra "Electroplating

25

30

1 of Plastics" por William Goldie y en un trabajo presentado
a la Society of Automotive Engineers en Enero de 1965, titu-
lado, "Electroplating of Plastics" por Sauvestre. Preferible-
mente, se emplean los mismos procedimientos utilizados has-
5 ta ahora para depositar cromo hexavalente sobre plástico pe-
ro sustituyendo las soluciones de cromo hexavalentes utili-
zadas hasta ahora por la solución de nuestra invención.

Cuando se electrodeposita a partir de soluciones de
esta invención, se prefiere utilizar ánodos inertes como,
10 por ejemplo, ánodos de carbono. Pueden utilizarse otros
ánodos inertes como titanio platinado o platino pero son
más caros. Sin embargo, para la deposición de aleaciones es
posible utilizar, por ejemplo, ánodos de hierro o de cromo/
hierro.

15 La invención será ilustrada mediante los siguientes
ejemplos:

EJEMPLO 1

Se prepara una solución disolviendo los siguientes
20 ingredientes en agua, a la temperatura del laboratorio (20-
25°C) y diluyendo hasta 1 litro.

El líquido de curtido al cromo utilizado en este expe-
rimento es un líquido básico al 33 %. Se trata de un artículo
comercial utilizado para curtir el cuero y se prepara por re-
ducción de dicromato sódico con dióxido de azufre. El produc-
25 to de reacción tiene una "basicidad" del 33 %, siendo la "ba-
sicidad" una medida de la sustitución del sulfato por hidro-
xilo para formar productos de composición variable. El lí-
quido contenía 130 g/l de Cr.

		Molaridad apro- ximada
1	Líquido curtiente al cromo	150 ml 0,4
	Agente humectante	1 ml
5	Cloruro amónico	90 g 1,7
	Cloruro potásico	75 g 1,0
	Bromuro amónico	10 g 0,1
	Acido bórico	50 g 0,8
	Acetato sódico	15 g 0,2
10	Formiato amónico	55 g 0,87
	Acido sulfúrico, peso especí- fico 1,84	2 ml

El pH del baño recién preparado era 3,4 y se inició la electrodeposición con un ánodo de carbono dentro de los 30 minutos siguientes, a una densidad de corriente volumétrica de 0,5 amperios/litro. Al cabo de 1 hora de deposición (es decir, después de haber pasado 0,5 amperios-hora por litro), se tomó una muestra para evaluación en una célula Hull provista de un refrigerante circulante para mantener la temperatura entre 20 y 25°C.

Se hizo pasar una corriente de 10 amperios durante 3 minutos utilizando un ánodo de carbono y se registró la siguiente distribución sobre el panel por medidas colorimétricas habituales del espesor.

Densidad de corriente, amperios/pie ² (ampe- rios/dm ²)	400	200	100	50	25
	(43,0)	(21,5)	(10,7)	(5,4)	(2,6)
Espesor en micropulgadas (cm. 10 ⁻⁶)	12	8	6	8	4
	(30,5)	(20,3)	(15,2)	(20,3)	(10,2)

El rango de deposición se estimó en 1000-8 ASF (107,5-0,86 amperios/dm²) a un pH de trabajo de 3,0.

30

EJEMPLO 2

Se realizó el siguiente experimento comparativo:

Se prepararon las soluciones A y B disolviendo los ingredientes en agua fría y electrolizando con un ánodo de carbono empleando 10 amperios-hora/litro a una densidad de corriente volumétrica de 0,5 amperios/litro.

	<u>A</u>	<u>B</u>
Cloruro potásico	150 g	150 g
Cloruro amónico	40 g	40 g
Acido bórico	50 g	50 g
Bromuro sódico	10 g	10 g
Acetato sódico	-	15 g
Formiato amónico	55 g	55 g
Líquido curtiente al cromo (150 g/l de Cr)	130 ml	130 ml
Agente humectante	1 ml	1 ml
pH	2,9	3,3

Las dos soluciones se ajustaron al pH indicado y se agregaron 5 g/l de formiato amónico a la solución B. Se sabe que la combinación de alto pH y gran concentración de formiato favorece la precipitación de formiato crómico.

Las soluciones se mantuvieron durante 2 semanas en polietileno, transcurridas las cuales la solución A presentaba precipitado mientras que la solución B era transparente.

Al cabo de 8 semanas, se había producido una densa precipitación en A pero ninguna en B.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de electrodeposición de cromo de un baño para la obtención de artículos cromados, que

comprende:

- 1 a) preparar un baño acuoso de cromado electrolítico que -
comprende de 0,1 a 1,2 moles/litro de cromo trivalente,
de 0,5 a 3 moles de formiato por mol de cromo trivalente,
5 de 0,1 a 0,5 moles de acetato por mol de formiato, como
mínimo 0,01 moles/litro de bromuro y por lo menos 0,05
moles/litro de amonio y, opcionalmente, uno o varios de
los ingredientes que se citan a continuación: borato,
10 cloruro, sulfato, hierro, níquel, sodio y potasio, me-
diante la disolución en agua a temperatura ambiente o
elevada de sales solubles en agua de las especies requ-
ridas en cantidades suficientes para proporcionar la
concentración deseada, dejándolo enfriar después, en el
caso de que la disolución se haya hecho en caliente; y,
15 b) aplicar sobre la solución procedente de la etapa ante-
rior una densidad de corriente comprendida entre 5 y 1000
amperios/pie², para provocar la correspondiente reacción
de reducción electrolítica del cromo trivalente a cromo
metálico el cual se deposita sobre el objeto a cromar.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de la proporción de cromo trivalente está comprendida entre
0,2 y 0,6M.

25 3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 o 2, donde la proporción de bromuro está com-
prendida entre 0,05 y 1 mol/litro.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde la cantidad de formiato es
inferior a 2,5 moles por mol de cromo trivalente.

30 5.- Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, donde la proporción total de for-

1 miato y acetato está comprendida entre 1 y 3 moles por mol de cromo trivalente.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, donde la proporción total de acetato y formiato es inferior a 2,5 moles por mol de cromo trivalente.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la proporción de acetato es de 0,2 a 0,4 moles por mol de formiato.

10 8.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la proporción de amonio es de 1 a 3M.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el baño contiene además borato por lo menos 0,1M.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, donde la concentración de borato es de 0,5 a 1M.

11.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el baño tiene un pH comprendido entre 1 a 4.

20 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, donde el baño tiene un pH comprendido entre 1 y 3,5.

13.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones donde el baño contiene cloruro por lo menos 0,5M,

25 14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, donde el baño contiene cloruro de 1,5 a 5M.

15.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones donde el baño contiene sulfato hasta 5M.

30 16.- Un procedimiento según la reivindicación 15,

1 donde el baño contiene sulfato de 0,5 a 4M.

17.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la concentración total de cloruro y sulfato es por lo menos 1M.

5 18.- Un procedimiento según la reivindicación 17, donde la concentración de cloruro y sulfato está comprendida entre 2,5 y 3,5M.

19.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones donde el baño contiene de 30 a 150 ppm en total de hierro y/o níquel.

10 20.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones donde el baño contiene sodio y potasio en una concentración como mínimo 0,1M.

15 21.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE ELECTRODEPOSICION DE CROMO.

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

Madrid, 23 de Agosto de 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25

30

