



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos suministrados y el contenido de la memoria adjunta.

NUMERO	482.051
FECHA DE PRESENTACION	29-6-1979

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
78-19590	30 Junio 1978	Francia

37 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C 19/02; C02C 17/42	

34 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR TRICLORO-1,1,1-ETANO"

38 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES (R 2627)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne, 75-Paris (8ème), Francia

39 INVENTOR (ES)
Yves CORREIA y Jean LESPARRE

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-72.141)

jga

1

La presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar tricloro-1,1,1-etano, así como a la composición estabilizada resultante.

5

Es bien sabido que el tricloro-1,1,1-etano es inestable cuando se pone en contacto con metales tales como, entre otros, aluminio o sus aleaciones y magnesio o sus aleaciones. Su inestabilidad se traduce por una descomposición, con formación concomitante de ácido clorhídrico y otros productos de descomposición, y coloreación del tricloro-1,1,1-etano.

10

Esto constituye un grave inconveniente en cuanto a su utilización como disolvente de desengrasado y/o de limpieza de piezas u órganos metálicos.

15

Se han preconizado muy numerosos compuestos como agentes inhibidores de la descomposición, o estabilizantes del tricloro-1,1,1-etano.

20

Así, la patente de los EE.UU. propone los alcoholes alifáticos monovalentes, primarios, secundarios o terciarios. Los alcoholes terciarios tales como el alcohol amílico terciario han sido descritos como menos eficaces que los alcoholes primarios y secundarios, mientras que la patente de los EE.UU. 3.000.978 señala que el alcohol butílico terciario presenta una eficacia superior a la del alcohol amílico terciario, y también a la del alcohol butílico secundario, isopropanol, n-propanol o etanol.

25

30

Además, la patente de los EE.UU. 2.371.645 describe los éteres-óxidos cíclicos tales como el óxido de propileno y óxido de isobutileno, y la patente canadiense 627.411 propone la incorporación de nitrometano al

1 tricloro-1,1,1-etano.

5 Sin embargo, estos constituyentes, tomados separadamente, no confieren más que una estabilidad muy insuficiente, sobre todo para utilizaciones prolongadas del tricloro-1,1,1-etano en el desengrasado y/o limpieza de objetos metálicos u otros.

10 Con el fin de mejorar la estabilidad de este disolvente clorado, la patente británica 912.118 preconiza que se añadan al tricloro-1,1,1-etano un nitroalcano y un epóxido simultáneamente, o un nitroalcano y un alcohol alifático monovalente que contiene hasta 5 átomos de carbono. Sin embargo, al estar el propio tricloro-1,1,1-etano particularmente sensibilizado a la descomposición a las temperaturas de su utilización como agente de desengrasado y/o de limpieza, debido a la presencia de grasas, superficies metálicas e impurezas metálicas en suspensión en el baño de limpieza, estas combinaciones de agentes estabilizantes son incapaces de conferir una estabilidad eficaz al tricloro-1,1,1-etano.

20 Incluso la combinación ternaria nitrometano-alcohol butílico terciario-óxido de butileno-1,2, mencionada en la patente de los EE.UU. 3.281.480, no puede impedir la aparición de un precipitado de color ámbar en el disolvente, tras 24 horas en contacto con el aluminio. Igual sucede para los alcoholes acetilénicos alifáticos monovalentes con menos de 8 átomos de carbono, más particularmente el metil-2-butyl-3-ol-2, asociados al dioxano-1,4 según la patente de los EE.UU. 2.838.458.

30 La presente invención tiene por objeto remediar los inconvenientes antes citados, permitiendo una

1 - estabilización eficaz y prolongada del tricloro-1,1,1-
-etano sometido a condiciones de utilización de las más
severas, y por tanto efectuar el desengrasado y/o lim-
pieza de piezas metálicas, materias plásticas, materias
5 textiles u otros materiales, sin observar degradación,
tanto del disolvente como de las materias a tratar.

Según la invención, se realiza la estabili-
zación del tricloro-1,1,1-etano incorporándole:

10 - 0,1 a 6% en peso de una mezcla de alcoho-
les butílico y amílico terciario,

- 0 a 3% en peso de metil-2-butin-3-ol-2,
y, de preferencia, de 3 a 5% en peso de
estos alcoholes en mezcla:

15 - 0,1 a 5% en peso de al menos un epóxido,
eventualmente clorado, que contiene de 3 a 8 átomos de -
carbono, y

20 - 0,1 a 3% en peso de al menos un nitroalca-
no que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, con la condi-
ción de que en la destilación del tricloro-1,1,1-etano es-
tabilizado, la suma de los estabilizantes que se concen-
tran en las fracciones de cabeza represente 40 a 60% en -
peso de la suma de los estabilizantes que se concentran
tanto en las fracciones de cabeza como en las fracciones
de cola.

25 Entre los estabilizantes que se concentran
en las fracciones de cabeza se pueden citar, sobre todo,
el alcohol butílico terciario y el nitrometano. Mientras
que entre los que se concentran en las fracciones de cola
se pueden citar, sobre todo, el alcohol amílico tercia-
30 rio, el nitroetano, los nitropropanos y el metil-2-butin-

1 -3-ol-2.

5 Ciertos otros estabilizantes como, por ejemplo, el óxido de butileno-1,2, destilan conjuntamente con el tricloro-1,1,1-etano, en la práctica, y por ello no se concentran ni en las fracciones de cabeza ni en las fracciones de cola.

En los desarrollos que siguen, y con el fin de aligerar la exposición, los tantos por ciento indicados, salvo indicación contraria, se expresan en peso.

10 Asociando al tricloro-1,1,1-etano la mezcla de alcoholes butílico terciario y amílico terciario, esta mezcla binaria está constituida por 1 a 99% de alcohol butílico terciario y 99 a 1% de alcohol amílico terciario, y de preferencia de 25 a 80% de alcohol butílico terciario por 75 a 20% de alcohol amílico terciario.

15 En el caso de la utilización de la mezcla de los tres alcoholes terciarios, las proporciones relativas de cada uno de los constituyentes de esta mezcla ternaria están comprendidos, en la mayoría de los casos, entre 15 y 85% de alcohol butílico terciario, 1 a 50% de alcohol amílico terciario y 1 a 50% de metil-2-butin-3-ol-2, y de preferencia entre 30 y 65%, 15 y 35% y 15 y 35% de los tres constituyentes respectivos.

25 Como compuestos representativos del epóxido de C_3 a C_8 , eventualmente clorado, se pueden citar sobre todo la epiclorhidrina, glicidol y sus éteres metílico, etílico, propílico, isopropílico, alílico, butílico primario, secundario o terciario, óxido de propileno-1,2, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno y, de preferencia, óxido de butileno-1,2. Las proporciones preferidas de

30

1 epóxido que se incorporan están comprendidas entre 0,2 y 3% en relación al tricloro-1,1,1-etano.

5 Los nitroalcanos de los que se incorpora al menos uno, y de preferencia una mezcla de al menos dos de ellos, están representados por el nitrometano, nitroetano y los dos isómeros de nitropropano. Las proporciones preferidas que se incorporan están comprendidas entre 1 y 2% en relación al tricloro-1,1,1-etano.

10 La solicitante ha hallado, en efecto, que la asociación de los compuestos antes citados ha resultado especialmente ventajosa, debido a que posee, a concentración semejante, una acción estabilizante claramente más elevada que la acción estabilizante sumada de cada uno de los constituyentes tomado aisladamente.

15 Puede ser ventajoso incorporar al tricloro-1,1,1-etano algunos otros estabilizantes, más particularmente trioxano y/u ortoformiato de trimetilo, por ejemplo a razón de 0,1 a 3,5% en peso en relación al tricloro-1,1,1-etano. En el momento de la destilación del tricloro-1,1,1-etano estabilizado, el trioxano se concentra en las fracciones de cola.

25 La asociación de los compuestos antes citados se puede reforzar, además, por adición al tricloro-1,1,1-etano, estabilizado como se ha indicado antes, de al menos un agente antioxidante elegido del grupo de los fenoles, y de los heterociclos nitrogenados que poseen 3 a 5 átomos de carbono y 1 a 2 átomos de nitrógeno, eventualmente con un átomo de oxígeno en el ciclo, en cantidades hasta 1%, y de preferencia entre 0,001 y 0,1%, en relación al tricloro-1,1,1-etano.

30

1 Como ejemplos de fenoles se pueden citar
los monofenoles tales como el fenol, los cresoles, etil-
fenoles, butilfenoles, en particular el p-terc-butilfe-
5 nol, timol, naftoles, metilnaftoles, eugenol, éteres-óxi-
dos alcohólicos con C_1 ó C_2 de monofenoles tales como -
anisol, guayacol, y etoxi-2-fenol; difenoles tales como
resorcina, pirocatequina, naftoquinona y, en particular,
10 hidroquinona, éteres-óxidos alcohólicos con C_1 ó C_2 de es-
tos difenoles, tales como éter monometílico de hidroqui-
nona; trifenoles tales como pirogalol, floroglucina, hi-
droxihidroquinona y trihidroxitoluenos.

 Como ejemplos de heterociclos con 1 átomo
de nitrógeno se pueden citar el pirrol, los N-alcoholpi-
rroles donde el grupo alcoholo contiene de 1 a 4 átomos
15 de carbono, y de preferencia el N-metilpirrol; indol, me-
til-1-indol, butil-2-indol, fenil-2-indol, toluil-2-in-
dol, bencil-1-indol y sus isómeros respectivos; el oxazol
e isoxazol son representativos de los heterociclos con 1
átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno.

20 Como ejemplos de heterociclos nitrogenados
con 2 átomos de nitrógeno se pueden citar el imidazol,
pirazol, pirazolina, pirazolidina, imidazolina, imidazo-
lidina, piperazina o sus derivados N-alcoholados, conte-
niendo la agrupación alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono,
25 pirazina, pirimidina y piridazina.

 Las composiciones con eficacia óptima para
ciertas aplicaciones de desengrasado comprenden también
un compuesto alcalino. El término "compuesto alcalino"
comprende a la vez las sustancias alcalinas por sí mismas,
30 por ejemplo las aminas, y los llamados precursores alca-

1 linos. Los compuestos alcalinos utilizables deben ser so-
lubles en el tricloro-1,1,1-etano, y tener de preferencia
una temperatura de ebullición próxima a la del tricloro-
-1,1,1-etano. Sin embargo, es evidente que algunos de -
5 estos compuestos alcalinos forman azeótropos con el tri-
cloro-1,1,1-etano y/u otros componentes del sistema esta-
bilizador, lo que les permite no ser eliminados por desti-
lación. Entre las aminas que se pueden considerar según
la invención se pueden citar aminas alifáticas con C_4 a
10 C_{10} , sobre todo secundarias o terciarias, tales como:
triethylamina, diisopropilamina, dietilamina, di-sec-butil-
amina, las amilaminas y hexilaminas; anilina sustituida
con átomos de halógeno y/o restos alcohilo con C_1 a C_3 ;
puede tratarse de N o N,N-dialcoholamina, teniendo el -
15 resto alcohilo de C_1 a C_4 , lineal o ramificado; un hete-
rociclo nitrogenado que posee 4 a 10 átomos de carbono y
1 a 2 átomos de nitrógeno en la molécula (como, por ejem-
plo: piridinas, picolinas, morfolina y sus derivados N-
-alcoholados, donde el alcoholilo es C_1 a C_3 , pirrolidina
20 y sus derivados N-alcoholados donde el alcoholilo es C_1 a
 C_3), pero pudiendo poseer igualmente otros heteroátomos
tales como oxígeno.

25 Las aminas particularmente ventajosas, se-
gún la invención, son la N-metilmorfolina, diisopropilami-
na y pirrolidina.

La invención se refiere, además, a la compo-
sición constituida esencialmente por tricloro-1,1,1-etano
que contiene:

30 - una mezcla de alcoholes butílico y amíli-
co terciarios, en proporción comprendida entre 0,1 y 6%,

- 1 metil-2-butin-3-ol-2 a razón de 0 a 3% y, de preferencia, de 3 a 5% de estos alcoholes terciarios tomados como mezcla;
- 5 - 0,1 a 5% de al menos un epóxido, eventualmente clorado, que contiene de 3 a 8 átomos de carbono;
- 0,1 a 3% de al menos un nitroalcano que contiene de 1 a 3 átomos de carbono;
- 10 - 0 a 1% de al menos un agente antioxidante elegido entre los fenoles y los heterociclos nitrogenados que poseen 3 a 5 átomos de carbono y 1 a 2 átomos de nitrógeno en el ciclo, tales como se han definido antes;
- 15 - 0 a 1% de al menos una amina elegida entre las aminas alifáticas y los heterociclos nitrogenados que poseen 4 a 10 átomos de carbono y 1 a 2 átomos de nitrógeno en la molécula, tales como se han definido antes, estando expresadas esas proporciones en relación al tricloro-1,1,1-etano de dicha composición, con la condición de que, en la destilación del tricloro-1,1,1-etano estabilizado, la suma de los estabilizantes que se concentran en las fracciones de cabeza represente 40 a 60% en peso de la suma de los estabilizantes que se concentran tanto en las fracciones de cabeza como en las fracciones de cola.
- 20
- 25 La composición preferida de la invención es tá constituida esencialmente por tricloro-1,1,1-etano que contiene 1 a 3% de alcohol butílico terciario, 0,5 a 2% de alcohol amílico terciario, 0 a 2% de metil-2-butin-3-ol-2, 0,2 a 3% de óxido de butileno-1,2, 0,5 a 1,5% de nitrometano, y 0 a 1,5% de nitroetano.
- 30

1

Resultados del ensayo

5

10

15

Ensayo nº	Alcoholes incorporados en el tricloro-1,1,1-etano (%)			Resultados del ensayo	
	A	B	C	Reacción	Sin reacción
1	2,3			X	
2	2,7				X
3		2,5		X	
4		3			X
5			2,5	X	
6			3		X
7	0,75	0,85			X
8	0,45	0,5	0,6		X
9	0,4	0,85	0,35		X

A, B y C: significado indicado a continuación:

A = alcohol butílico terciario

B = alcohol amílico terciario

C = metil-2-butin-3-ol-2

.20

Aparece claramente de estos resultados que la asociación de los alcoholes terciarios, según la invención, permite utilizar esos alcoholes en cantidad muy inferior a la necesaria cuando se utiliza uno solo de esos alcoholes.

25

Los ejemplos siguientes tienen por única finalidad ilustrar la invención de manera no limitativa, y las ventajas especiales que de ella resultan

Ejemplo 1

30

Se incorporan a tricloro-1,1,1-etano los compuestos siguientes:

		%
1	- alcohol butílico terciario	1,5
	- alcohol amílico terciario	2,0
	- óxido de butileno-1,2	0,45
	- nitrometano	1,3

5 La composición resultante ha sido sometida a la prueba de destilaciones sucesivas, consistente en destilar 4 veces sucesivamente, no recogiendo en cada destilación más que los primeros 90% en volumen que pasan. Con cada uno de estos 4 destilados se procede al ensayo de raspado según la norma ASTM D 2943-71 T, como se ha descrito en los ensayos anteriores.

10 La composición anterior pasa esta prueba sin que se observe traza alguna de reacción sobre las placas de aluminio.

15 Se ha efectuado igualmente un ensayo muy severo de estabilización de larga duración, el ensayo de la BAM (Bundesanstalt für Material-prüfung, de la República Federal de Alemania). Este ensayo consiste en efectuar con la mezcla de 100 cm³ de tricloro-1,1,1-etano estabilizado y 100 cm³ de tolueno tres ensayos:

- 20
- ensayo 1: adición de 18 g de aluminio en láminas y 0,7 g de cloruro de aluminio
 - ensayo 2: igual que ensayo 1 + 1 g de estearato de cinc
 - 25 - ensayo 3: igual que ensayo 1 + 10 ml de ácido oleico

Para cada ensayo, las mezclas se llevan a reflujo, siendo la temperatura del baño 114°C durante 18 horas.

30 El tricloro-1,1,1-etano estabilizado se des-

1 tila luego en tres fracciones iguales, según la norma DIN 51 751, y luego con 100 cm³ de cada una de las fracciones, mezcladas con 100 cm³ de tolueno, se efectúa únicamente el ensayo 1.

5 Se admite que el disolvente cumple el ensayo si no ha habido ninguna reacción exotérmica violenta registrada en el curso de cada uno de los seis ensayos considerados por separado.

10 La composición antes dada pasa el ensayo, sin observar reacción exotérmica violenta.

Ejemplo 2

Un tricloro-1,1,1-etano que contiene:

	<u>%</u>
- alcohol butílico terciario	2,1
15 - alcohol amílico terciario	1,0
- metil-2-butín-3-ol-2	0,85
- óxido de butileno-1,2	0,45
- nitroetano	1,3

20 pasa con éxito los ensayos de destilación sucesiva y BAM, respectivamente, descritos en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Un tricloro-1,1,1-etano al que se han añadido:

- alcohol butílico terciario	1,7 %
25 - alcohol amílico terciario	1,0 %
- metil-2-butín-3-ol-2	1,0 %
- óxido de butileno-1,2	0,45 %
- nitroetano	0,6 %
- nitrometano	0,5 %

30 pasa igualmente con éxito los ensayos de destilaciones -

1 sucesivas y BAM, respectivamente, descritos en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

5 Un tricloro-1,1,1-etano al que se han añadido:

- alcohol butílico terciario	1,5 %
- alcohol amílico terciario	2,0 %
- óxido de butileno-1,2	0,45 %
- nitrometano	1,3 %
10 - N-metilpirrol	0,008%

pasa igualmente con éxito los ensayos de destilaciones sucesivas y BAM, respectivamente, descritos en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

15 Para mostrar el interés de añadir una amina para ciertas aplicaciones concretas, se ha efectuado el ensayo siguiente:

20 Se han puesto 98 ml de tricloro-1,1,1-etano estabilizado, mezclado con 2 ml de una mezcla de alcohol mineral (white spirit) y agua (a razón de 90% en volumen de alcohol mineral por 10% en volumen de agua), a ebullición a reflujo durante 72 h. Se ha medido el pH del disolvente antes y después del ensayo.

25 Con tricloro-1,1,1-etano estabilizado según la fórmula descrita en el ejemplo 4, el pH ha pasado de 6,7 antes del ensayo a 4,5 después de 72 h de reflujo (para este valor de pH es sabido que el disolvente es particularmente corrosivo para las máquinas de desengrasado).

30 Con tricloro-1,1,1-etano estabilizado según la fórmula descrita en el ejemplo 4, con, además, 0,01%

1 en peso de N-metilmorfolina, el pH ha quedado en 8,3 tras 72 h de reflujo (para este valor de pH no hay prácticamente nada de corrosión de las máquinas de desengrasado).

Ejemplo 6

5 Un tricloro-1,1,1-etano que contiene los cuerpos siguientes:

	- alcohol butílico terciario	2,2 %
	- alcohol amílico terciario	0,1 %
	- metil-2-butín-3-ol-2	2,2 %
10	- óxido de butileno-1,2	0,45 %
	- nitrometano	1,2 %

pasa con éxito los ensayos de destilaciones sucesivas y BAM, respectivamente, descritos en el ejemplo 1.

Ejemplo 7

15 La composición siguiente pasa igualmente con éxito los ensayos de destilaciones sucesivas y BAM, descritos, respectivamente, en el ejemplo 1.

	- tricloro-1,1,1-etano	95,0 %
	- alcohol butílico terciario	1,3 %
20	- alcohol amílico terciario	1,2 %
	- trioxano	1,4 %
	- óxido de butileno-1,2	0,4 %
	- nitrometano	0,7 %

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para estabilizar tricloro-1,1,1-etano, caracterizado por el hecho de que se le incorpora: una mezcla de alcoholes butílico y amílico terciarios, cuyas proporciones, en relación al tricloro-1,1,1-etano, están comprendidas entre 0,1 y 6% en peso, y metil-2-butín-3-ol-2 a razón de 0 a 3% en peso, y de preferencia de 3 a 5% en peso, de esos alcoholes en mezcla; 0,1 a 5% en peso de al menos un epóxido, eventualmente clorado, que contiene de 3 a 8 átomos de carbono; y 0,1 a 3% en peso de al menos un nitroalcano que contiene 1 a 3 átomos de carbono, con la condición de que, en la destilación del tricloro-1,1,1-etano estabilizado, la suma de los estabilizantes que se concentran en las fracciones de cabeza represente 40 a 60% en peso de la suma de los estabilizantes que se concentran tanto en las fracciones de cabeza como en las fracciones de cola.

15

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la mezcla binaria de alcoholes butílico terciario y amílico terciario está constituida por 1 a 99% en peso de alcohol butílico terciario y de 99 a 1% en peso de alcohol amílico terciario, y de preferencia de 25 a 80% en peso de alcohol butílico

30

1 terciario por 75 a 20% de alcohol amílico terciario.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación
1^a, caracterizado por el hecho de que la mezcla ternaria
de alcohol butílico terciario, alcohol amílico terciario
5 y metil-2-butín-3-ol-2 está constituida por 15 a 85% en
peso de alcohol butílico terciario, 1 a 50% en peso de al-
cohol amílico terciario y 1 a 50% en peso de metil-2-bu-
tín-3-ol-2, y de preferencia entre 30 y 65% en peso, 15
y 35% en peso, y 15 y 35% en peso, de los tres alcoholes
10 respectivos.

4^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado por el hecho de
que el epóxido con C₃ a C₈ está representado sobre todo
por la epiclorhidrina, glicidol y sus éteres metílico,
15 etílico, Propílico, isopropílico, alílico, butílico pri-
mario, secundario o terciario, óxido de propileno-1,2,
óxido de estireno, óxido de ciclohexeno y, de preferencia,
óxido de butileno-1,2.

5^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado por el hecho de
que la estabilización se refuerza por adición de al menos
un agente antioxidante elegido del grupo de los fenoles
y de los heterociclos nitrogenados que poseen 1 a 2 áto-
mos de nitrógeno y 3 a 5 átomos de carbono, eventualmente
25 con un átomo de oxígeno en el ciclo, y de preferencia de
N-metilpirrol en cantidad hasta 1% en peso, y de prefe-
rencia entre 0,001 y 0,1% en peso, en relación al tricloro-
ro-1,1,1-etano.

6^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado por el hecho de
30

1 que la estabilización se mejora por adición de al menos
una amina elegida entre las aminas alifáticas y los hete-
rociclos nitrogenados que poseen 4 a 10 átomos de carbo-
no y 1 a 2 átomos de nitrógeno en la molécula, y de pre-
5 ferencia de N-metilmorfolina en cantidad hasta 1% en pe-
so, y de preferencia entre 0,001 y 0,1% en peso, en rela-
ción al tricloro-1,1,1-etano.

10 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de
que se incorpora 0,1 a 3,5% en peso de trioxano y/o de
ortoformiato de trimetilo.

8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR TRICLO-
RO-1,1,1-ETANO"

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de DIECISIETE hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28.FEB.1980

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poderes



20
25

30

28069