



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 173 783**

② Número de solicitud: 009902876

⑤ Int. Cl.⁷: C08G 61/12

C08L 9/00

C08J 5/18

H01B 1/12

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **27.12.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2002**

Fecha de concesión: **19.11.2003**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2003**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.12.2003

⑰ Titular/es: **FUNDACION CIDETEC**
Paseo Mikeletegi, 61
20009 Donostia, Guipúzcoa, ES

⑱ Inventor/es: **Pomposo Alonso, José Adolfo;**
Miguel Crespo, Oscar;
Grande Telleria, Hans-Jürgen y
Rodríguez Parra, Francisco Javier

⑲ Agente: **Urizar Barandiarán, Miguel Angel**

⑳ Título: **Laminados antiestáticos semitransparentes, su procedimiento de fabricación y productos antiestáticos obtenidos con dichos laminados.**

㉑ Resumen:

Laminados antiestáticos semitransparentes, su procedimiento de fabricación y productos antiestáticos obtenidos con dichos laminados, preparados a partir de granza de caucho termoplástico recubierta o encapsulada con polipirrol conductor, semitransparentes y con propiedades de disipación de cargas electrostáticas. Estos laminados presentan propiedades mecánicas superiores a las de los laminados no encapsulados, incorporando propiedades adecuadas de disipación de cargas estáticas. Al poder controlar el nivel de transmitancia de la luz en función del grado de encapsulación de la granza del laminado son útiles para aplicaciones de disipación de electricidad estática donde sea necesario identificar piezas, componentes, etc. Destaca su utilidad en aplicaciones microelectrónicas para la manipulación y transporte de elementos electrónicos sensibles a descargas electrostáticas u otras aplicaciones similares (manipulación de líquidos inflamables, transporte de material pirotécnico, salas blancas, etc.). Además, estos laminados pueden ser fácilmente troquelados, estampados, recortados, etc. a medida. Aplicable en la industria del aislamiento de electricidad estática.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 173 783 B1

DESCRIPCION

Laminados antiestáticos semitransparentes, su procedimiento de fabricación y productos antiestáticos obtenidos con dichos laminados.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a laminados semitransparentes a base de caucho termoplástico encapsulado con polipirrol con propiedades de disipación de cargas electrostáticas, para uso en aplicaciones antiestáticas. También se refiere a un procedimiento para la preparación de estos nuevos laminados.

Antecedentes de la invención

Los laminados antiestáticos son productos comerciales de interés para todas aquellas aplicaciones donde la acumulación de cargas estáticas pueda presentar un problema significativo. En aplicaciones como la manipulación de componentes electrónicos, donde la acumulación de electricidad estática puede causar un daño irreparable a ciertos componentes electrónicos, o al buen funcionamiento del equipo final, es imprescindible disponer de este tipo de productos. Lo mismo ocurre en otras aplicaciones como son la manipulación y el transporte de líquidos inflamables, almacenamiento y transporte de material pirotécnico, salas blancas, etc. donde una descarga eléctrica por acumulación de carga estática puede tener consecuencias graves.

Los laminados antiestáticos disponibles hasta ahora en el mercado, aun siendo efectivos en su funcionamiento, presentan ciertos inconvenientes que sería deseable superar. Así, los laminados antiestáticos a base de finos recubrimientos metálicos suelen ser relativamente opacos, lo que dificulta la identificación de piezas o componentes cuando se usan como embalajes. Además, para depositar la fina capa metálica, que es susceptible de ser dañada con facilidad posteriormente, es necesario recurrir a una etapa posterior tras la preparación del laminado propiamente dicho, lo que encarece el precio del producto final. Con respecto a los laminados a base de partículas conductoras convencionales, como son el negro de humo o el grafito, indicar que es necesario emplear cantidades de carga elevadas que hacen que el producto sea totalmente opaco y pierda propiedades mecánicas, lo que reduce su campo de aplicación. Existen, hoy en día, laminados en los que se dosifica una pintura conductora de grafito en forma de malla sobre el plástico base, con lo que se consigue mantener una cierta transparencia. No obstante, sigue siendo necesaria una etapa posterior de aplicación de la pintura conductora que encarece el precio del producto. Con respecto a los laminados antiestáticos a base de pigmentos orgánicos (polietilenglicoles, polímeros sulfonados, etc.) indicar que funcionan correctamente únicamente con contenidos de humedad relativamente altos, por lo que únicamente son adecuados en ambientes húmedos.

De todo lo anterior se deduce que sería conveniente disponer de un método de preparación de laminados antiestáticos, con un aceptable nivel de transparencia y buenas propiedades de disipación electrostática, que suprimiera las etapas posteriores, citadas anteriormente, de metalización o apli-

cación de pinturas conductoras sobre el laminado ya transformado.

El solicitante ha logrado superar los mencionados problemas al preparar laminados antiestáticos semitransparentes por un procedimiento que comprende la encapsulación de granza de caucho termoplástico con polipirrol y el moldeo por compresión en caliente de la misma, obteniéndose un laminado con buenas propiedades mecánicas (módulo, tensión y alargamiento a rotura) y de disipación de cargas estáticas. Además, los productos objeto del invento presentan una adecuada transmitancia de la luz, siendo su apariencia estética atractiva al presentar surcos del polímero encapsulante en el laminado final, con buena apariencia. No se conocen antecedentes relativos a la preparación de laminados antiestáticos semitransparentes según el procedimiento descrito en la presente invención ni se tiene constancia de productos similares en el mercado o descritos en publicaciones.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a laminados preparados a partir de granza de caucho termoplástico recubierta o encapsulada con polipirrol conductor, semitransparentes y con propiedades de disipación de cargas electrostáticas y útiles en aplicaciones antiestáticas. La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de tales laminados antiestáticos semitransparentes. Estos nuevos productos con propiedades de disipación electrostática constituyen un objeto adicional de la presente invención.

Para la preparación de los laminados objeto de la presente invención hay que seguir dos etapas:

- a).- encapsulación de la granza de caucho termoplástico con polipirrol conductor y
- b).- moldeo por compresión en caliente de la granza para obtener los laminados antiestáticos propiamente dichos.

La etapa de encapsulación de la granza de caucho termoplástico con polipirrol conductor se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo pirrol, un agente oxidante opcionalmente, otros aditivos, en condiciones controladas de concentración, pH, temperatura, agitación y tiempo de reacción.

En el sentido utilizado en esta descripción el término "granza de caucho termoplástico" incluye gránulos de diámetro comprendido entre 0.5 y 5 mm. de un material termoplástico y elastomérico a temperatura ambiente, del tipo de los copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), poliéteruretano y poliésteruretano (TPU), polipropileno-poli(etileno-propileno-dieno) (EPDM), copolímeros de etileno-coacetato de vinilo (EVA), poli(vinilbutiral), poli(acrilato de metilo), poli(epiclorhidrina), etc. El término "pirrol" incluye tanto el monómero no sustituido como las siguientes variantes sustituidas de dicho monómero: 3-alquilpirrol y 3-arilpirrol, 3,4-alquilpirrol y 3,4-arilpirrol, así como N-alquilpirrol y N-arilpirrol; donde "alquil" denota un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificada y "aril" un radical hidrocarbonado de naturaleza aromática.

El término "agente oxidante" incluye aquellos

oxidantes químicos y/o compuestos químicos que tengan un ión metálico capaz de cambiar su valencia. A modo de ejemplo, entre los oxidantes químicos a base de iones metálicos polivalentes se encuentran los siguientes: FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, CuCl_2 , AgNO_3 , etc. Como oxidantes sin iones metálicos polivalentes se pueden utilizar; nitratos, quinonas, peróxidos, perácidos, persulfatos perboratos, permanganatos, percloratos, cromatos, etc. del tipo HNO_3 , benzoquinona, peróxido de hidrógeno, ácido peroxiacético y peroxibenzoico, persulfato amónico, perborato amónico, etc. así como las sales de sodio, potasio o litio de estos compuestos. Opcionalmente, la disolución acuosa puede contener aditivos para controlar el pH de la misma, tales como ácidos del tipo HCl o H_2SO_4 , así como aditivos químicos para prolongar la estabilidad del polímero conductor y de sus propiedades a temperaturas elevadas y a lo largo del tiempo, tales como: fenoles sustituidos (ác. 3-hidroxibenzoico, 4-nitrofenol, etc.), aminas (formamida, acetamida, etc.) o compuestos de bajo o alto peso molecular que contengan grupos sulfonato (ác. p-toluensulfónico, poliestireno sulfonado, etc.) Opcionalmente, pueden añadirse además en pequeñas cantidades surfactantes aniónicos, tales como el sulfato sódico de octilo, para promover la deposición del polipirrol sobre la granza de caucho termoplástico.

En la presente invención la cantidad de pirrol empleada está comprendida entre 0.01 y 5 g/litro de disolución, preferiblemente entre 1 y 2.5 g/l. La proporción de caucho termoplástico presente en la disolución en forma de granza (en suspensión) es de 10 a 50 g/l, preferiblemente de 25 a 35 g/l. La relación molar oxidante/pirrol utilizada está en el rango entre 5:1 y 1:1, preferiblemente entre 4:1 y 2:1. Con respecto al pH de la disolución, éste debe estar comprendido entre 4:1 y 2:1, preferiblemente entre 3 y 1. Es conveniente trabajar a temperaturas cercanas a temperatura ambiente, entre 10°C y 30°C, preferiblemente entre 18°C y 25°C. Una agitación moderada del medio de reacción ayuda, por su parte, a conseguir un encapsulado más uniforme. El tiempo de reacción puede estar comprendido entre 5 min. y 2h., preferiblemente entre 10 min. y 60 min. Adicional y opcionalmente, pueden emplearse otros aditivos en las siguientes cantidades: estabilizantes, en una proporción de entre 0.1 y 0.5 g/l; compuestos sulfonados, en una concentración de entre 2.5 g/l y 6 g/l; y surfactantes aniónicos, de 0.1 a 0.5 g/l. La granza de caucho termoplástico encapsulada con polipirrol obtenida por el procedimiento descrito en la presente invención es lavada repetidas veces con agua, acetona y secada a vacío a temperatura ambiente.

La etapa de moldeo de los laminados antiestáticos semitransparentes de la presente invención puede llevarse a cabo por cualquiera de las técnicas industriales habituales de moldeo por compresión en caliente: en discontinuo, mediante prensa de dos platos calefactados o bien en continuo, haciendo pasar el material a través de una línea de rodillos calefactados apropiada. Adicionalmente, los artículos de la presente invención pueden ser posteriormente troquelados, recorta-

dos, etc. a medida del uso concreto final para el que se utilicen.

Las propiedades de los laminados de la presente invención han sido determinadas por las siguientes técnicas.

a).- Conductividad: mediante un medidor de resistencia superficial TBA-1602.

b).- Transmitancia de la luz: mediante un microscopio Leica Aristomet con célula de medida.

c).- Propiedades mecánicas: por medio de una máquina de ensayos universales Instron 4206.

Los laminados antiestáticos semitransparentes de la presente invención, preparados a partir de granza de caucho termoplástico encapsulada con polipirrol, presentan, sorprendentemente, propiedades mecánicas (módulo, tensión de rotura y alargamiento a rotura) superiores a las de los laminados convencionales de referencia incorporando, además, propiedades adecuadas de disipación de cargas estáticas. Al poder controlar el nivel de transmitancia de la luz en función del grado de encapsulación de la granza del laminado, son útiles para aplicaciones de disipación de electricidad estática donde sea necesario identificar piezas, componentes, etc. Destaca su utilidad en aplicaciones microelectrónicas, para la manipulación y transporte de elementos electrónicos sensibles a descargas electrostáticas u otras aplicaciones similares (manipulación de líquidos inflamables, transporte de material pirotécnico, sales blancas, etc.). Además, los productos de la presente invención pueden ser fácilmente troquelados, estampados, recortados, etc. a medida.

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que los laminados proporcionados por la presente invención son adecuados para aplicaciones donde se requiera una adecuada disipación de cargas electrostáticas, presentando propiedades mecánicas superiores a las del SBS no encapsulado.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la presente invención y no deben ser considerados, en ningún caso, como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Preparación de un laminado de referencia a base de granza de caucho termoplástico.

Se preparó un laminado de referencia a partir de caucho termoplástico SBS (Calprene 416 de Repsol) por moldeo por compresión en caliente en una prensa Schwabentham P200-T calefactada a 150°C. Se ejerció una presión de 350 bares durante 5 min. empleando un espaciador de 1 mm de grosor y un área útil de 57 x 52 mm².

La resistividad superficial del laminado resultante fue superior a 10¹² Ω/cm² con una transmitancia relativa de la luz del 100%. Se prepararon probetas para los ensayos de tracción de 52 mm de longitud, 10 mm de anchura y 1 mm de espesor, que fueron ensayadas a una velocidad constante de 100 mm/min. El módulo, la tensión de rotura y el alargamiento a rotura de las mismas resultó ser de 5.0 MPa, 2,4 MPa y 400% respectivamente.

Ejemplo 2

Preparación de un laminado antiestático semitransparente a partir de caucho termoplástico encapsulado con polipirrol durante 15 min.

Se encapsularon 50 g de caucho termoplástico

SBS (Calprene 416, Repsol) con polipirrol por inmersión de la granza durante 15 min en una disolución agitada conteniendo 16,7 g de tricloruro de hierro hexahidrato, 1.5 ml de ácido clorhídrico al 35 % y 2 ml de pirrol. Se preparó un laminado a partir de la granza encapsulada seca siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. La resistividad superficial del laminado fue de 10^7 - 10^8 Ω/cm^2 , con un nivel de transmitancia relativa de la luz del 85 %. Las propiedades mecánicas, medidas según las condiciones del Ejemplo 1, resultaron ser las siguientes: 47 Mpa de módulo, 4.3 MPa de tensión de rotura y 418 % de alargamiento a rotura. Se aprecia, por tanto, que la encapsulación del SBS mejora tanto el módulo como la tensión de rotura, incrementándose a su vez ligeramente el alargamiento a rotura con respecto al Ejemplo 1 de referencia.

Ejemplo 3

Preparación de un laminado antiestático semitransparente a partir de caucho termoplástico encapsulado con polipirrol durante 30 min.

Se encapsularon 50 g de caucho termoplástico SBS (Calprene 416, Repsol) durante 30 min según el procedimiento del Ejemplo 2. A partir de esa granza encapsulada se prepararon laminados y probetas según el procedimiento descrito en el

Ejemplo 1. Las propiedades de los laminados obtenidos fueron las siguientes: 10^6 - 10^7 Ω/cm^2 de resistividad superficial, 35 % de transmitancia relativa de la luz, 32 MPa de módulo, 3.5 MPa de tensión de rotura y 460 % de alargamiento a rotura. Estos laminados presentan valores superiores de módulo y tensión de rotura con respecto al Ejemplo 1, con un alargamiento a rotura claramente superior lo que sería difícil de conseguir simultáneamente empleando cargas convencionales (grafito, negro de humo, etc.)

Ejemplo 4

Preparación de un laminado antiestático semitransparente a partir de caucho termoplástico encapsulado con polipirrol durante 45 min.

Se encapsularon 50 g de caucho termoplástico SBS (Calprene 416, Repsol) durante 45 min según el procedimiento del Ejemplo 2. Se prepararon laminados y probetas a partir de la granza encapsulada según el procedimiento del Ejemplo 1. Las propiedades de los mismos fueron las siguientes: 10^5 - 10^6 Ω/cm^2 de resistividad superficial, 20 % de transmitancia relativa luminosa, 26 MPa de módulo, 3.6 MPa de tensión de rotura y 488 % de alargamiento a rotura. De nuevo, las propiedades mecánicas de los laminados resultaron ser netamente superiores a las del Ejemplo 1.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

REIVINDICACIONES

1. Laminados antiestáticos semitransparentes, **caracterizados** porque constan de granza de caucho termoplástico encapsulada con polipirrol conductor y moldeados por compresión en caliente.

2. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación anterior, **caracterizado** porque se realiza a partir de granza de caucho termoplástico encapsulada con polipirrol conductor a la que posteriormente se somete a moldeo por compresión en caliente.

3. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación segunda, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo pirrol, agente oxidante y aditivos.

4. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de gránulos de entre 0.5 y 5 mm de diámetro de un material termoplástico y elastomérico a temperatura ambiente en una proporción comprendida entre 10 y 50 g/l.

5. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación cuarta, **caracterizado** porque el material termoplástico y elastomérico a temperatura ambiente es un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), poliéteruretano y poliésteruretano (TPU), polipropileno-poli(etileno-propileno-dieno) (EPDM) un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), un poli(vinilbutiral), un poli(acrilato de metilo) o la poli(epiclorhidrina).

6. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo pirrol en una concentración comprendida entre 0,01 y 5 g/l.

7. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación sexta, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo pirrol en una concentración comprendida entre 1 y 2.5 g/l.

8. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación sexta, **caracterizado** porque el encapsulante es un polipirrol sustituido perteneciente al grupo de los 3-, N- o 3,4-alquil o aril pirroles.

9. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo un oxidante en una relación molar oxidante/pirrol comprendida entre 5/1 y 1/1.

10. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación novena, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo un oxidante en una relación molar oxidante/pirrol comprendida entre 4/1 y 2/1.

11. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación novena, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo un oxidante químico que tenga un ión metálico capaz de cambiar su valencia, del tipo FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, CuCl_2 , AgNO_3 , o similares.

12. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación novena, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo un oxidante sin iones metálicos polivalentes del tipo HNO_3 , benzoquinona, peróxido de hidrógeno, ácido peroxiacético o peroxibenzoico, persulfato amónico, perborato amónico o similares.

13. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo aditivos acidificantes del tipo HCl o H_2SO_4 para mantener el pH en un rango comprendido entre 5 y 1.

14. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo aditivos estabilizantes del tipo ác. 3-hidroxibenzoico, 4-nitrofenol, formamida, acetamida, ác. p-toluensulfónico, poliestireno sulfonado o similares en una proporción comprendida entre 0.1 y 0.5 g/l.

15. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la encapsulación de la granza de caucho termoplástico se lleva a cabo por inmersión de la misma en una disolución acuosa conteniendo surfactantes aniónicos del tipo sulfato sódico de octilo o similares en una proporción comprendida entre 0.1 y 0.5 g/l.

16. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la reacción de encapsulación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 10 y 30°C.

17. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la reacción de encapsulación se lleva a cabo durante un tiempo de reacción comprendido entre los 5 min y las 2h.

18. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque la reac-

ción de encapsulación se lleva a cabo con agitación moderada en el medio de reacción.

19. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación tercera, **caracterizado** porque las etapas finales de la reacción de encapsulación son el lavado de la granza de caucho termoplástica encapsulada con polipirrol conductor con agua, acetona y el secado final.

20. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación segunda, **caracterizado** porque la etapa de moldeo por compresión en caliente se realiza

en discontinuo mediante prensa de dos platos calefactados.

21. Procedimiento de fabricación de laminados antiestáticos semitransparentes, según reivindicación segunda, **caracterizado** porque la etapa de moldeo por compresión en caliente se realiza en continuo mediante una línea de rodillos calefactados.

22. Productos antiestáticos obtenidos a partir de dichos laminados antiestáticos semitransparentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones una a veintiuna.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C08G 61/12, C08L 9/00, C08J 5/18, H01B 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 522901 A1 (THOMSON-CFS) 13.01.1993	1-22
A	EP 336468 A1 (SOLVAY) 11.10.1989	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

16.09.2002

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1