

P. 18.547

File 7003-B

REHECHA I



251204

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1708, Englewood Avenue, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCESO PARA FORMAR UN PRODUCTO DE REACCION DE POLIURETANO"

=====

Esta invención se refiere a productos de reacción cauchoides de di-isocianatos orgánicos y poliglicoles de peso molecular elevado que tiene características físicas extraordinarias.

Son bien conocidos los productos de reacción cauchoides de poliesteres, tales como los poliesteres formados por reacción de ácido adípico y etilenglicol para dar peso molecular elevado, y poseen propiedades físicas excelentes cuando se preparan de modo adecuado. Sin embargo, todos los poliesteres son hidrolizables en agua y, cuanto mayor es la proporción de gru-

5

251204

31



5 pos ester, mayor es la susceptibilidad frente a la hidrólisis. Como los productos de reacción cauchoides poliester-poliisocianato no poseen la resistencia al agua que sería de desear, no pueden emplearse en muchas aplicaciones para las que, en otros aspectos, son perfectamente adecuados.

10 Los poliéteres tienen una estabilidad considerablemente mayor frente a la hidrólisis que los poliesteres y, por esta razón, se han hecho intentos para obtener productos cauchoides partiendo de dichos poliéteres. Los intentos para utilizar poliéteres tales como los poliglicoles para reacción con di-isocianatos, por ejemplo, polietilenoglicol, incluyendo di- y tri-etilenoglicol, poli-propilenoglicol incluyendo di- y tri-propilenoglicol y poliglicoles análogos de peso molecular bajo, han dado productos del tipo del nailon, que podrían estirarse en frío dando fibras y productos análogos pero que poseen 15 pocas de las propiedades cauchoides, o ninguna.

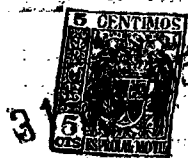
20 Un objeto de esta invención es proporcionar productos de polimerización elastómeros vulcanizables de poliglicoles y di-isocianatos orgánicos dotados de propiedades físicas superiores, particularmente gran resistencia a la abrasión, buena flexibilidad a temperaturas bajas y buenas características de módulo, resistencia a la tracción y alongación.

Otros objetos y ventajas se desprenderán de la siguiente descripción de la invención.

25 Hemos encontrado que pueden formarse productos de polimerización cauchoides, vulcanizables, haciendo reaccionar poliglicoles de peso molecular elevado que contienen algunas unidades óxido de alquileo que poseen por lo menos 3 átomos de carbono, con di-isocianatos orgánicos o ácidos di-carboxílicos,

30 Aunque, hasta ahora, se ha considerado conveniente la

251204



5 producción de materiales cauchoides partiendo de moléculas po-
límeras que son esencialmente lineales, hemos encontrado, que
cuando el peso molecular es suficientemente elevado, es inne-
cesaria la estructura lineal molecular. Aunque es preferible
10 disponer de un glicol completamente lineal para la reacción
con el di-isocianato o el ácido di-carboxílico, ha sido, has-
ta hace poco tiempo, difícil obtener poliglicoles lineales
de peso molecular suficientemente elevado, habiendo encontra-
do que la deficiencia en una longitud molecular de los poli-
glicoles lineales, puede compensarse incrementando el peso mo-
15 cular del poliglicol por una operación de ramificación, en la
que se incorpora en los materiales formadores de glicol una
cantidad muy pequeña de un alcohol trihidrico o tetrahídrico.
Cuando se agrega una cantidad pequeña, de 5 % o menos, y pre-
feriblemente de alrededor de 0,01 a 1 mol por ciento, de un
alcohol que tenga más de 2 grupos hidroxilo primario, tal co-
mo por ejemplo pentaeritritol, al óxido de propileno, o a un
óxido de polipropileno de peso molecular relativamente eleva-
do, se obtiene esencialmente un glicol que posee un peso mo-
20 lecular varias veces mayor que el del glicol lineal obtenido
con óxido de propileno pero con alguna ramificación en la ca-
dena del mismo. Resulta sorprendente que un glicol de esta na-
turaleza da, cuando se trata con ácidos di-carboxílicos y di-
isocianatos de un tipo adecuado, productos de reacción cau-
25 choides que tienen características excepcionalmente convenien-
tes.

Para una estructura correspondiente, el poliuretano es
más resinoso que el poliéster. Por lo tanto, cuando se utili-
za un di-isocianato como agente correspondiente para el poli-
30 glicol, el peso molecular en el poliglicol tiene que ser algo
mayor, o la cantidad de ramificación en el poliglicol tiene que

251204



ser menor que cuando se utiliza como agente de condensación un ácido policarboxílico o su ester.

5 Como se ha dicho anteriormente, tanto el peso molecular de los glicoles como la cantidad de ramificación origina una diferencia considerable en el caracter de los productos obtenidos. En el caso de poliglicoles lineales, se encuentran pesos moleculares tan bajos como 600 que dan productos cauchoides de buena calidad cuando se tratan convenientemente con un di-isocianato determinado. Cuando el glicol tiene un porcentaje sustancial de pentaeritritol, trimetilol propano o alcohol

10 alifático que tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo primario añadidos a los materiales de condensación, el peso molecular del poliglicol necesario para la formación de productos cauchoides plásticos buenos se va haciendo progresivamente mayor a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol o de otro alcohol

15 polihídrico alifático de esta naturaleza, aunque se ha obtenido material cauchoide con un peso molecular tan bajo como 600. Solo se necesita que haya presente una cantidad muy pequeña de alcohol polihídrico con 3 a 6 grupos hidroxilo primario, en el glicol, para que aumente considerablemente el peso molecular

20 del producto. Si ha de mantenerse la linealidad esencial requerida para la formación de un producto de reacción cauchoide, el porcentaje de alcohol polihídrico con 3 a 6 hidroxilos (preferiblemente primarios) ha de ser en todo caso menor de 10 moles por ciento de trimetilol propano o equivalente considerando el número de hidroxilos en la molécula. Preferiblemente

25 no debe exceder de 1 o 2 moles por ciento de las unidades obtenidas a partir del alcohol dihidrico o el óxido de alquilenos.

30 A medida que se va aumentando la cantidad de alcohol polihídrico que tiene 3 o 4 o más grupos hidroxilo primario, los

251204 31



5 productos de reacción se van haciendo primeramente menos plásticos, aunque todavía cauchoides, y luego, a medida que se va aumentando más la proporción del alcohol polihídrico, el producto de reacción se va haciendo resinoso. Además, la cantidad de endurecimiento está en relación directa con la cantidad de hidroxilos primarios contenidos en el alcohol alifático. La cantidad de un alcohol con cuatro hidroxilos necesaria para obtener una determinada dureza es menor que la cantidad de alcohol tri-hidroxilo que se necesita para conseguir la misma dureza.

10 Un mol de pentaeritritol es equivalente, aproximadamente, a 1 1/3 moles de trimetilolpropano en este aspecto. Si el producto de la reacción ha de emplearse en la preparación de esponja que se cura a medida que se forma para retener el dióxido de carbono liberado en la reacción, la cantidad de un alcohol, tal como pentaeritritol, presente en el polímero, puede aumentarse hasta llegar a ser de 10 moles por ciento de las unidades de óxido de alquileno para dar un producto de estructura curada o de enlace cruzado, Para efectuar la reacción deseada en la formación de esponja, se añade una pequeña cantidad de agua y exceso de isocianato. Por lo demás, se prefieren porcentajes de pentaeritritol por debajo de 5 %.

15

20

De acuerdo con la presente invención, hemos encontrado también que los materiales polímeros obtenidos con unidades de óxido de alquileno que tienen por lo menos tres átomos de carbono, tal como unidades de óxido de propileno, son muy superiores a los producidos con unidades de óxido de etileno, porque el producto cauchoide resultante tiene mejor resistencia al agua y menor tendencia a cristalizar. Se necesitan unidades de óxido de propileno u otras unidades alquileno que tengan por lo menos 3 átomos de carbono incorporadas en un polímero de pe-

25

30

251204

31 JUN



so molecular suficientemente elevado, para conseguir el pro-
ducto de la presente invención. Sin embargo, no es esencial
que la totalidad de las cadenas de óxido de alquileno del gli-
col estén constituidas por unidades de óxido de alquileno que
5 tengan por lo menos 3 átomos de carbono, ya que se ha encontrado
por la presencia de proporciones relativamente pequeñas de uni-
dades de óxido de propileno o de óxido de átomos de carbono
elevados rompe la regularidad de la estructura lo suficiente
para dar productos cauchoides. Sin embargo, la resistencia al
10 agua disminuye a medida que disminuye la cantidad del óxido
de propileno o de óxido de alquileno superior, Una cantidad
tan pequeña como 15 o 20 por ciento de óxido de propileno y/o
óxido de alquileno superior, tal como unidades de óxido de bu-
tileno o análogo, da productos cauchoides de mejor resisten-
15 cia al agua y menor cristalinidad, cuando se hace reaccionar
convenientemente con di-isocianatos.

Los poliglicoles que se incluyen en esta invención abar-
can polipropileno glicoles, polibutileno glicoles, otros po-
lialquileno glicoles formados a partir de alquileno glicoles
20 que tienen 3 o más átomos de carbono, y poliglicoles mixtos
que tienen por lo menos 20 % (preferiblemente más) de uni-
dades de óxido de propileno de 3 o más átomos de carbono,
cuyos poliglicoles están caracterizados por ser lineales y
por tener un peso molecular de 600, por lo menos, así como por
25 tener los productos de condensación de pentaeritritol y poli-
glicoles, preferiblemente, menos de 5 % de pentaeritritol y
un peso molecular de 1000, por lo menos, y preferiblemente
de 1500, por lo menos. Recientemente, ha podido disponerse en
el comercio de polipropilenglicoles y glicoles mixtos de pro-
30 pileno y etileno, de peso molecular 1000, y los polialquile-
noglicoles más elevados de peso molecular suficientemente al-

251204

31



to pueden prepararse por condensación del óxido de alquileo con pentaeritritol, como ya se ha descrito.

5 Aunque los polialquilenoglicoles de peso molecular elevado obtenidos por copolimerización de óxido de etileno y óxi-
do de propileno y análogos para dar glicoles mixtos de peso
molecular elevado de polietilenoglicol-polipropilenoglicol o
polipropileno glicoles de peso molecular elevado, son prefe-
ridos para la reacción, los polietilenoglicoles de peso mole-
10 cular elevado y los polipropilenoglicoles pueden mezclarse jun-
tos y emplear la mezcla de poliglicol resultante. En todo caso,
el polímero para la reacción con el di-isocianato debe tener
preferiblemente un peso molecular de más de 1000, sobre todo
cuando es importante la cantidad de ramificación.

15 Los di-isocianatos orgánicos adecuados para uso con esta
invención abarcan di-isocianato de meta- y para-fenileno; di-
isocianato de tolueno; di-isocianato de p,p'-difenilo y produc-
tos de sustitución de los mismos tales como di-isocianato de
p,p'-difenil-3,3'-dimetil (o -dimetoxi); di-isocianato de
1,5-naftileno; di-isocianato de 4,4-difenilmetano; y w.w'. di-
20 isocianato de tetra-, penta-, hexa-, hepta-, y octametileno.

Pueden utilizarse tanto di-isocianatos aromáticos como
alifáticos. Sin embargo, los di-isocianatos alifáticos son más
tóxicos y, por esta razón, no se prefieren. Pueden utilizarse
también mezclas de di-isocianatos y tri-isocianatos, pero la
25 cantidad de tri-isocianato utilizada, tal como tri-isocianato
de p,p'p"-trifenilmetano, debe limitarse para evitar una exce-
siva formación de enlace cruzado y la producción de polímeros
resinosos duros. Cuanto mayor sea la proporción de isocianato
trifuncional presente, menor es la plasticidad en el producto
30 final. A este respecto, los isocianatos trifuncionales son aná-

251204



logos en el efecto a la proporción de pentaeritritol en el polímero. Pueden también utilizarse isotiocianatos orgánicos. Tal como por ejemplo di-isotiocianato de p,p'-fenileno.

5 En lugar de un di-isocianato orgánico, se puede utilizar cualquier ester que forme ácido dicarboxílico, o su anhídrido o ester, tal como ácido sebácico, anhídrido ftálico o glutárico, ácido adípico, malonato de dietilo, ftalato de dietilo, ácido tereftálico, ácido oxodibutírico o análogos.

10 Como la reacción entre un poliglicol y ácido di-carboxílico no es tan rápida como la reacción entre un poliglicol y di-isocianato orgánico, los poliglicoles y el ácido dicarboxílico, tienen que reaccionar a temperatura elevada para eliminar todo el agua producida en la reacción y, por tanto, forzar la reacción para que sea lo más completa posible.

15 Por lo menos una parte de la reacción entre el poliglicol y el di-isocianato se produce con rapidez a temperatura ambiente. Cuando ambos grupos isocianato son de igual reactividad, es probable que se produzca un endurecimiento en el polímero antes de que pueda manejarse. Esta dificultad se reduce utilizando isocianatos tales como di-isocianato de tolueno con grupos de reactividad diferente. Pueden emplearse también dímeros de di-isocianato en lugar del di-isocianato para hacer más lenta la velocidad de reacción.

25 Los siguientes ejemplos ilustran más la invención.

EJEMPLO I

30 Se calentaron 100 partes de Ucon fluid 75-H-1400 (un copolímero de poliglicol de 75 partes de óxido de etileno y 25

251204

31



partes de óxido de propileno que tiene dos grupos hidroxilo terminales, un peso molecular de 2000, y que se vende por la Carbide and Carbon Chemicals División de Unión Carbide and Carbon Corporation of New York, New York) con 20 partes de TDI (di-isocianato de 2,4-tolueno) a 150° C. durante diez minutos. Luego se dejó enfriar a unos 60° C., en cuyo momento la viscosidad de la mezcla era parecida a la de la miel.

La mezcla se colocó en un mezclador Day (un amasador potente de hoja doble) y se añadieron 6 partes de agua. Después de añadir el agua, se desprendía dióxido de carbono y la viscosidad de la mezcla aumentaba hasta que se formaba finalmente un material cauchoide. Este se retiró del mezclador y se colocó en un molino de caucho. Se incorporaron 42 partes de negro de carbono, 2 partes de paraformaldehído y 1 parte de ácido salicílico y la masa de caucho se colocó en un molde y se curó durante 30 minutos a 154,4° C. La hoja resultante estaba bien curada y tenía excelentes propiedades. Se obtuvieron resistencias a la tracción superiores a 196,86 Kg./cm.².

EJEMPLO 2

Se hizo reaccionar pentaeritritol con sodio para formar el alcoholato sódico correspondiente. Se combinaron óxido de propileno y el pentaeritritol en una relación molar de 100 moles de óxido de propileno a 1 mol de alcoholato de pentaeritritol. Calentando a unos 75° C., se formó un polímero gomoso, pegajoso, pardo oscuro en unos 20 minutos. Luego se hicieron reaccionar 100 gramos de polímero con 15 gramos de ftalato de dietilo a unos 140° C. para dar un polímero elastómero.

EJEMPLO 3

Se colocó 1 mol de óxido de propileno (70cc.), 0,05 moles

251204

31



de pentaeritritol (6,8 gramos) y aproximadamente 1,5 gramos de sodio en un reactor de presión a 142-150° C. Se formó un polimero pardo viscoso. Se disolvieron 100 gramos de polimero en alfa-cloro-naftaleno y se añadieron sobre el polimero 15 gramos de TDI. Al cabo de unos 15 minutos, se formó un elastómero pardo oscuro.

EJEMPLO 4

Se condensó 1 mol de Ucon 74-H-1400 con 1/2 moles de MDI (di-isocianato de p,p'-difenilmetano) durante unos 5 minutos y se condensó con 0,65 moles de TDI en presencia de 1/2 moles de trietilamina. Se formó un material de viscosidad análoga a la de la miel. Este material se hizo reaccionar finalmente con 0,56 moles de agua para formar polimero cauchoide.

El polimero se compuso de la manera siguiente:

	Gramos
Polimero	250
Negro de carbono	125
Parafina	5
Acido salicílico	2
Paraformaldehido	1

Esta composición se curó durante 45 minutos a 126,6° C. Se obtuvieron las siguientes propiedades, en comparación con Paraacril 18-80 (caucho butadieno-acrilonitrilo fabricado por la U.S. Rubber Company).



251204

Tabla 1

		RM-7B	Paracril 18-80
5	Resistencia a la tracción	3470	3250
	Módulo 300 %	2680	2550
	Elongación (%)	380	410
	Dureza	70	68
10	Incremento de volumen a temperatura ambiente para 48 horas (por ciento)		
	Hexano	10	19,5
	Benceno	40,8	172
15	Acetona	0	16,5
	Agua	172	9,5
Flexibilidad a baja temperatura.- Ensayo TR Gehman			
Retracción a			
20	10 %	20.	20.
	20 %	-52	-38,5
	30 %	-50	-34
	40 %	-43	-32,5
	50 %	-38,5	-31,0
25	60 %	-29,5	-29,5
		-18	-26
		RM-7B	Paracril 18-80
30	Resistencia térmica	8 horas a 160° C.	24 horas a 121,1° C.
		8 horas a 160° C.	24 horas a 121,1° C.

251204₃₁ J

Tabla 1 (Continuación)

Por ciento Por ciento Por ciento Por ciento

Cambio tensil.	-64	-31	-52	-15
Cambio de elongación	-34	-23	-28	-21
Cambio en el punto de dureza	-9	-2	8	4

5

EJEMPLO 5

Se mezclaron 100 gramos de Pluronic L62 (polímero mixto de polietilenoglicol-polipropilenoglicol con grupos hidroxilo terminales, de peso molecular 2000 y fabricado por la Wyandotte Chemical Corporation of Wyandotte, Michigan) con 18 partes de TDI a 180° C. durante unos pocos minutos y el producto resultante se hizo reaccionar con agua para dar un polímero elastómero superior análogo a los de los ejemplos anteriores.

Se supone que los poliglicoles están constituidos por polímeros de peso molecular elevado formados por unidades propileno, etileno y otros alquilenos unidos entre sí por medio de un enlace éter y que están provistos de grupos hidroxilo terminales. Los polímeros constituidos por unidades de óxido de propileno u otras unidades de óxido de alquileno son bastante parecidos a los poliglicoles, a excepción de que están constituidos a partir de iniciadores de cadena, tales como pentaeritritol o trimetilol propano. Se supone también que estos polímeros contienen grupos hidroxilo terminales.

Los poliglicoles y los di-isocianatos se combinan en una proporción aproximadamente equimolar. Generalmente, se utilizan de 5 a 25 partes de di-isocianato por cada 100 partes de poliglicol, y preferiblemente de 10 a 20 partes. Cuando el elastómero es excesivamente blando y gomoso, se añade una cantidad adicional de di-isocianato y, cuando es demasiado duro y resi-



noso, hay que añadir menos isocianato. El poliglicol debe calentarse preferiblemente con antelación a la reacción, por lo menos hasta que está en forma líquida.

5 Se sobrentenderá que, de acuerdo con las provisiones del estatuto de patentes, pueden hacerse variaciones y modificaciones de la invención aquí descrita sin apartarse del alcance de la invención.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción en España, por DIEZ años, son los siguientes:

15 1ª. - Un procedimiento para formar un producto de reacción de poliuretano que comprende las operaciones de mezclar en forma líquida (1) un polímero de poliéter glicol con hidroxilo terminal que tiene un peso molecular de 600, por lo menos, que es un producto de condensación de un óxido de alquileo que posee de 2 a 4 átomos de carbono y aproximadamente 0,01 a 10 mo-
20 les por ciento basados sobre el óxido de alquileo, de un alcohol polivalente que tiene menos de 7 átomos de carbono y posee de 3 a 6 grupos hidroxilo primario, teniendo por lo menos el 20 % de dicho óxido de alquileo más de 2 átomos de carbono, y (2) por lo menos aproximadamente una cantidad molar igual de
25 un diisocianato orgánico basada sobre dicho poliéter glicol, y hacer reaccionar la mezcla hasta que se forma un segundo polímero que tiene una longitud de cadena sustancialmente mayor que la del mencionado polímero de poliéter glicol.

30 2ª. - Un procedimiento de la reivindicación 1 en el que los reaccionantes se calientan desde 100 hasta 200° C. y en el

251204

31 Jk



que el mencionado alcohol polivalente es aproximadamente de 1 a 5 moles por cien del óxido de alquileo mencionado.

3º. - Un procedimiento para formar un producto de reacción de poliuretano que comprende las operaciones de mezclar (1) un producto de condensación de óxido de propileno y aproximadamente 0,01 a 10 moles por ciento basado sobre el óxido de propileno, de un alcohol polivalente alifático de menos de 7 átomos de carbono y que tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo, teniendo dicho producto de condensación un peso molecular de 600, por lo menos, y (2) un mol, aproximadamente, por lo menos, por mol de producto de condensación de un diisocianato orgánico, y hacer reaccionar la mezcla hasta que se forma un segundo polímero que tiene una longitud de cadena sustancialmente mayor que la del mencionado producto de condensación.

4º. - Un procedimiento para la preparación de un producto de reacción de poliuretano que comprenden las operaciones de mezclar (1) un polímero poliéter glicol con hidroxilo terminal, líquido, que tiene un peso molecular de 600, por lo menos, que es un producto de condensación de un óxido de alquileo de 2 a 4 átomos de carbono inclusive, teniendo por lo menos 20 % de dicho óxido de alquileo más de 2 átomos de carbono y aproximadamente 0,01 a 10 moles por ciento basado sobre el óxido de alquileo, de un alcohol polivalente alifático de menos de 7 átomos de carbono y que posee de 3 a 6 grupos hidroxilo, y (2) por lo menos una cantidad molar igual, basada en dicho producto de condensación, de un poliisocianato orgánico que tiene de 2 a 3 grupos funcionales isocianato, y hacer reaccionar la mezcla para formar un producto de reacción que tiene una longitud de cadena sustancialmente mayor que la de dicho polímero poliéter glicol.



52. - Un procedimiento para preparar un producto de reacción de poliuretano que comprende las operaciones de mezclar (1) un producto de condensación líquido con hidroxilo terminal, de un óxido de alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, del que por lo menos 15 % es óxido de propileno y aproximadamente 0,01 a 5 moles por ciento, basado en el óxido de alquileo, de un alcohol polivalente alifático de menos de 7 átomos de carbono y que tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo, teniendo dicho producto de condensación un peso molecular de 600, por lo menos, y (2) un exceso de un poliisocianato orgánico que tiene de 2 a 3 grupos funcionales isocianato sobre el necesario para la reacción con los grupos hidroxilo terminales del producto de condensación, y hacer reaccionar la mezcla hasta que se forma un segundo polímero que tiene una longitud de cadena sustancialmente mayor que la del mencionado producto de condensación.

62. - Un procedimiento de formación de un producto de reacción de poliuretano que comprende las operaciones de mezclar (1) un primer polímero que comprende un producto de condensación de aproximadamente 100 partes en peso de óxido de propileno y aproximadamente 0,01 a 10 moles por ciento, basado sobre el óxido de propileno, de pentaeritritol, teniendo dicho primer polímero un peso molecular de 600, por lo menos, y (2) por lo menos aproximadamente una cantidad molar igual, basada en la cantidad de dicho producto de condensación utilizado, de un diisocianato orgánico, y hacer reaccionar la mezcla hasta que se forma un segundo polímero que tiene una longitud de cadena sustancialmente mayor que la del citado primer polímero.

72. - Un procedimiento para formar un poliuretano que comprende las operaciones de mezclar (1) un producto de condensación de óxido de propileno y aproximadamente 0,01 a 10 mo-

251204

31 JUL



les por ciento, basado sobre el óxido de propileno, de trimetilolpropano, teniendo dicho producto de condensación un peso molecular de, por lo menos el óxido de propileno y aproximadamente 0,01 a 10 moles por ciento, basado en la cantidad de dicho producto de condensación usado, y de un diisocianato orgánico, y hacer reaccionar la mezcla hasta que se forma un segundo polímero que tiene una longitud de cadena sustancialmente mayor que la del citado producto de condensación.

8º. - Un proceso para formar un producto de reacción de poliuretano.

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

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

31 JUL 1958

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburo
Por Poder,