



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	Y
		21	262421		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			31.12.1981		

MODELO DE UTILIDAD

16 MAYO 1983

30. PRIORIDADES:	32. FECHA	33. PAIS	
31. NUMERO			
80-00265	16.1.80	Holanda	

47. FECHA DE PUBLICIDAD	51. CLASIFICACION INTERNACIONAL
	B60C 9/02

54. TITULO DE LA INVENCIÓN
"UNA CUBIERTA DE NEUMATICO PARA VEHICULOS".

71. SOLICITANTE (S)
AKZO N.V. (Case AKU 1822 ES Div.II)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, HOLANDA

72. INVENTOR (ES)
Oebele Pieter Van Der Werff

73. TITULAR (ES)

74. REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (MOD.-5353)

CCF.

Esta invención se refiere a una cuerda de refuerzo para artículos elastómeros, cuerda que está constituida por dos o más, por ejemplo tres, cuatro o cinco haces de filamentos continuos que están torsionados o tendidos juntos y constan sustancialmente de dos materiales diferentes.

5

Las cuerdas de refuerzo compuestas de una clase de material se usan en gran escala, particularmente para reforzar cubiertas de neumáticos para vehículos. Dada la demanda, cada vez mayor, de cubiertas para automóviles, se han propuesto ya diversos materiales para las cuerdas de refuerzo del material textil reforzante. Los materiales que hoy se usan todavía para hacer cuerdas de refuerzo para cubiertas de automóviles son los hilos de nylon, de poliéster y de rayón, y también de alambre de acero. Otro material para cuerda de refuerzo, que ha ganado mucho terreno en los últimos años, consta de poli-parafenilentereftalamida. Como la cuerda de acero, los hilos y cuerdas de poli-parafenilentereftalamida, denominada en adelante PPDT, tienen un módulo y una tenacidad considerablemente mayores que los hilos de nylon, poliéster o rayón. El alargamiento en el punto de rotura de los hilos de PPDT es considerablemente inferior que el de los hilos de nylon, los hilos de poliéster o los hilos de rayón. Por las diferencias antes indicadas en las propiedades de los diversos materiales individuales para las cuerdas tales como el nylon, poliéster, rayón y PPDT, ya ha surgido la idea de formar hilos de diferentes materiales e incorporarlos en una cuerda compuesta reforzante que se considera poseedora de las propiedades óptimas para un campo particular de aplicación.

10

15

20

25

30

Se describe cierta clase de cuerda compuesta en la Publicación de Patente Británica 2 003 525. Propone una cuerda compuesta de hilos de PPDT e hilos de poliéster o nylon en la que los hilos de PPDT de la cuerda tienen una torsión residual más alta que los hilos de poliéster o nylon. Por medio de esta superior torsión residual en los hilos de PPDT se intentó reducir un poco la gran diferencia en módulo entre los hilos de PPDT y los hilos de poliéster o nylon. Sin embargo, la superior torsión residual en los hilos de PPDT causa también una reducción en la elevada tenacidad típica de los hilos de PPDT. Además, dicha diferencia de torsión residual conduce a una cuerda asimétrica cuya utilidad es en general inferior a la de una cuerda simétrica.

Otro ejemplo de otra cuerda compuesta para reforzar cubiertas de neumáticos para vehículos se describe en la Memoria descriptiva de la Patente de los Países Bajos 6 903 966. Propone, entre otras cosas, cuerdas de fibras de poliamida o fibras de poliéster o fibras de rayón, así como cuerdas de fibras de poliamida y fibras de vidrio. Propone también la fabricación de cuerda a partir de hilos de filamentos de diferentes materiales que tienen diferentes módulos de elasticidad. Además, propone que los hilos de la cuerda que tienen un alto módulo de elasticidad deben sufrir una torsión inicial elevada, y debe darse a los hilos de cuerda que tienen un bajo módulo una torsión inicial más baja, si es posible contraria. Por lo tanto, también en el caso de las cuerdas según esta Memoria descriptiva de Patente de los Países Bajos, la ventaja del módulo más alto y la correspondiente elevada tenacidad se pierde par-

cialmente como resultado de la torsión inicial más elevada en el hilo que tiene un módulo inicial más alto. Además, una diferencia en la torsión inicial entre los hilos constituyentes de la cuerda compuesta determinará la existencia de una cuerda asimétrica.

La invención tiene por objeto proporcionar una cuerda de refuerzo del tipo citado en el párrafo inicial, que ya no muestra las desventajas antes citadas. La cuerda de refuerzo según la invención está constituida por dos o más haces de filamentos continuos que están retorcidos tendidos juntos y que constan sustancialmente de dos materiales diferentes, y la cuerda según la invención se caracteriza porque al menos uno de los haces de filamentos es de poli-parafenilentereftalamida y al menos otro de los haces de filamentos es de rayón de viscosa. La realización preferida según la invención se caracteriza porque la cuerda está constituida por dos o más grupos, cada uno de los cuales contiene dos o más haces de filamentos, y porque en cada grupo al menos un haz de filamentos es de poli-parafenilentereftalamida y al menos un haz de filamentos es de rayón de viscosa. Se obtiene un producto muy útil si en la cuerda según la invención los haces de filamentos de PPDT tienen las propiedades siguientes:

- una viscosidad inherente de al menos 2,5, y preferiblemente al menos 3,5 y menor de 7,
- una tenacidad de al menos 10 cN/dtex, y preferiblemente al menos 17 cN/dtex, y de menos de 40 cN/dtex,
- un alargamiento en la rotura de al menos 2,7%, y preferiblemente al menos 3,4%, y menos de 6%,
- un valor LASE al 1% específico de al menos 2,8 cN/dtex,

preferiblemente al menos 3,5 cN/dtex, y menor de 15 cN/dtex.

Se obtiene un producto muy útil si, además, en la cuerda según la invención los haces de filamentos de rayón de viscosa tienen las propiedades siguientes:

- una tenacidad de al menos 3 cN/dtex, y preferiblemente alrededor de 5 cN/dtex, y menor de 12 cN/dtex, ....
- una viscosidad Tappi de alrededor de 6 centipoises, ...
- un alargamiento a la rotura de al menos 8%, y preferiblemente alrededor de 13%, y menor de 25%, ...
- un valor LASE al 5% específico de al menos 1,5 cN/dtex, y preferiblemente alrededor de 23, cN/dtex, y menor de 20 cN/dtex. ....

De las propiedades antes citadas de los haces de filamentos de PPDT y rayón, la tenacidad, el alargamiento en la rotura y los valores LASE específicos se determinaron en hilos no bañados, es decir hilos que aún no se habían pos-tratado con un aglutinante y/o un adhesivo. La determinación de estas propiedades se describirá posteriormente. Se advertirá entretanto que "LASE" significa "Carga al alargamiento especificado".

Se han obtenido resultados particularmente favorables con una cuerda de refuerzo que se caracteriza, según la invención, porque en cada grupo los haces de filamentos por separado de diferentes materiales no tienen prácticamente ninguna torsión.

La cuerda de refuerzo según la invención se caracteriza, ventajosamente, porque la relación

$$\frac{R}{D} = \frac{D_{\text{rayón}}}{D_{\text{PPDT}}}$$
 está en el intervalo de 0,2 a 4,0, y preferible-

mente  $R = 1$  a  $1,5$ , siendo  $D_{PPDT} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_p}{\pi}}$ , donde  $A_p$  es la superficie media de la sección de los filamentos de PPDT, y siendo  $D_{rayón} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_r}{\pi}}$ , donde  $A_r$  es la superficie media de la sección de los filamentos de rayón. Además, la cuerda de refuerzo según la invención se caracteriza porque en cada grupo la relación  $R = \frac{T_{rayón}}{T_{PPDT}}$  está en el intervalo de  $10$  a  $0,1$ , pero preferiblemente  $R$  es aproximadamente igual a un valor en el intervalo de  $1$  a  $2$ , donde  $T_{PPDT}$  es la densidad lineal en decitex del haz(es) de filamentos de PPDT, y  $T_{rayón}$  es la densidad lineal en decitex del haz(es) de filamentos de rayón de viscosa. Se han obtenido resultados favorables con una cuerda de refuerzo que se caracteriza según la invención, porque cada uno de dichos grupos está formado por un haz de filamentos de PPDT y un haz de filamentos de rayón de viscosa, y porque la densidad lineal total del haz de filamentos de PPDT está en el intervalo de  $350$  a  $3500$  decitex, y preferiblemente en el intervalo de alrededor de  $850$  a  $1700$  decitex, y el número de filamentos de este haz de PPDT está en el intervalo de  $200$  a  $2400$ , y preferiblemente en el intervalo de alrededor de  $500$  a  $1000$ , y porque el haz de filamentos de rayón tiene una densidad lineal total en el intervalo de  $1000$  a  $3000$  decitex, y el número de filamentos de dicho haz de rayón está en el intervalo de alrededor de  $500$  a  $2000$ .

La cuerda de refuerzo según la invención se caracteriza ventajosamente porque está constituida por grupos de haces de filamentos de los cuales cada grupo tiene una torsión inicial de  $100$  a  $400$  vueltas por metro, y preferiblemente alrededor de  $200$  a  $300$  vueltas por metro, y porque dos o más de dichos grupos de haces de filamentos

se retuerquen juntos en dirección contraria hasta una torsión de la cuerda de 100 a 400 vueltas por metro, y preferiblemente 200 a 300 vueltas por metro.

5 En la cuerda de refuerzo según la invención, el factor de retorcimiento o torsión,  $T = n\sqrt{\frac{t}{d}}$  ha de estar en el intervalo de 10000 a 25000, y preferiblemente ha de ser del orden de 18000. ....

10 Una cuerda que puede aplicarse de modo particularmente eficaz en cubiertas de automóviles se caracteriza, según la invención, porque está provista de un aglutinante, un adhesivo y/o un agente protector de caucho. Este último agente citado puede estar formado a partir de resinas basadas en látex de resorcina-formaldehído y/o látex de poliuretano. ....

15 A pesar de la gran diferencia de módulo y de valor LASE entre el PPDT y el rayón de los que está constituida la cuerda compuesta según la invención, se ha encontrado, sorprendentemente, que sin dar una torsión superior a la PPDT que tiene el módulo y el valor LASE más altos,  
 20 es posible obtener una cuerda compuesta satisfactoria, cuyo comportamiento es prácticamente idéntico al de una cuerda homogénea de una clase de material. Particularmente, la curva de tensión-deformación de la cuerda compuesta según la invención tiene una forma similar a la de cuerdas homogéneas y no muestra ninguna discontinuidad. Como las cuerdas de 100% de rayón y de 100% de PPDT tienen curvas de tensión-deformación opuestas, es decir cóncava y convexa respectivamente, la cuerda compuesta según la invención permite realizar diferentes formas intermedias. Por ejemplo,  
 25 una cuerda compuesta de 3 capas que contiene 30% de PPDT  
 30

5 tiene una "curva" de tensión-deformación prácticamente rec-  
 ta, mientras que una cuerda de 2 capas muestra una curva de  
 tensión-deformación algo convexa. Al someter la cuerda com-  
 puesta según la invención a un ensayo de tracción habrá una  
 sola rotura. Para una cuerda compuesta según la invención,  
 que está hecha de grupos de haces de filamentos, y cada gru-  
 po está constituido por un haz de filamentos no retorcidos  
 de PPDT y un haz de filamentos no retorcidos de rayón, esto  
 es particularmente sorprendente, ya que los filamentos de  
 los haces de cada grupo son paralelos entre sí. La fabri-  
 cación de una cuerda compuesta según la invención a partir  
 de haces de hilos de filamentos no retorcidos es atractiva  
 económicamente porque permite lograr un ahorro en el coste  
 de retorcimiento.

15 La invención comprende además artículos con  
 forma de material elastómero, y más particularmente cubier-  
 tas de neumáticos para vehículos, que están reforzados con  
 las cuerdas compuestas según la invención. Más particular-  
 mente, la cuerda compuesta según la invención se considera  
 20 adecuada para uso en la carcasa de cubiertas de capas ra-  
 diales para camiones y coches de pasajeros. En lugar de  
 en las carcasas, la cuerda compuesta según la invención pue-  
 de usarse ventajosamente en las bandas de cubiertas de au-  
 tomóviles. Además, la cuerda compuesta según la invención  
 25 puede emplearse para reforzar artículos tales como correas  
 trapezoidales, correas transportadoras, mangueras y objetos  
 similares hechos de materiales elastómeros. Se han obteni-  
 do resultados favorables con una cuerda compuesta según la  
 invención que tenía la siguiente construcción:

30 (decitex 1840/f1000, rayón + decitex 840/f500,

5 PPDT)Z 225 x 3S 225, que tenía un factor de retorcimiento  
 $T = 18000$ . Esta cuerda últimamente citada consta de tres  
 grupos, constando cada grupo de un haz de filamentos de rayón  
 no retorcidos y un haz de filamentos de PPDT no retor-  
 cidos. Cada grupo tiene una torsión Z de 225 v/m y los tres  
 grupos están retorcidos en conjunto hasta una torsión de  
 cuerda de 225 v/m en dirección S. Una vez que esta cuerda  
 se ha bañado, es decir se ha provisto de un aglutinante,  
 un adhesivo y/o un agente protector para caucho del modo  
 10 usual para una cuerda de cubierta homogénea, y de haberse  
 post-tratado después bajo tensión a una temperatura eleva-  
 da, tiene una resistencia, medida en estado completamente  
 seco, de alrededor de 585 N, que alcanza una tenacidad de  
 650 mN/tex (sin corregir en cuanto al baño absorbido) o al-  
 15 rededor de  $780 \text{ N/mm}^2$ . Además, esta cuerda tiene un diáme-  
 tro de 0,98 mm. También se han obtenido resultados favora-  
 bles con una cuerda compuesta según la invención, de la si-  
 guiente construcción:

(dtex x 2440/f 1000 rayón + dtex 1680/f 1000

20 PPDT)Z 270 x 2S 225, que tiene un factor de retorcimiento  
 $T = 18000$ . Esta cuerda está hecha de 2 grupos, comprendien-  
 do cada grupo un haz no retorcido de filamentos de rayón  
 y un haz no retorcido de filamentos de PPDT. Cada grupo  
 tiene una torsión Z de 225 v/m y los dos grupos se retuer-  
 25 cen conjuntamente para formar una cuerda que tiene una tor-  
 sión de cuerda en dirección S de 225 v/m. Después del ba-  
 ñado, esta cuerda tiene una resistencia, en estado comple-  
 tamente seco, de alrededor de 690 N, lo que significa apro-  
 ximadamente una tenacidad de 720 mN/tex (sin corregir en  
 30 cuanto a la absorción de baño) o alrededor de  $820 \text{ N/mm}^2$ ,

5 -teniendo la cuerda un diámetro de 1,03 mm. Con base en estas resistencias, esta construcción y estas dimensiones, estos tipos de cuerda compuesta según la invención pueden usarse en principio para construir una parte sustancial de la carcasa de una cubierta de camión, aplicando 2 capas de carcasa y un factor de cobertura normal, es decir un número de cuerdas de refuerzo empleado usualmente para construir carcاسas de cubiertas de camión. Cuando se usa un material textil reforzante convencional de cuerda de rayón para cubiertas homogénea, es frecuente que se obtenga suficiente resistencia sólo si la carcasa de una cubierta de camión está hecha de cuatro o más capas, lo que tiene varias desventajas, tales como el peso relativamente elevado de la cubierta, con todas sus consecuencias, incluyendo un alto consumo de caucho, y que conduce a costes más altos, tanto para el fabricante de la cubierta como para el usuario. Por la elevada tenacidad de la PPDT, la aplicación de un material textil de refuerzo de cuerda de cubiertas de PPDT homogénea exige el uso de sólo una capa de carcasa para cubiertas de camiones.

10  
15  
20 Sin embargo, en carcاسas de una sólo capa, los defectos, que son casi inevitables en el material textil para carcاسas original formado de las cuerdas de refuerzo, tendrán un efecto desfavorable considerable. Además, el uso de una carcasa de una sola capa tiene la desventaja de que habrá un engrosamiento adicional en el punto de solapa.

25  
30 La cuerda compuesta últimamente citada según la invención, de PPDT y rayón de viscosa tiene la ventaja de que permite construir una parte sustancial de una

cubierta de camión, aplicando 2 capas de carcasa. Con respecto a una cubierta que tiene una carcasa de una capa, el uso de una carcasa de 2 capas tiene la ventaja de que los defectos de una de las capas se compensan generalmente por la otra capa. Además, con respecto a una capa de carcasa de cuerda de PPDT homogénea, el uso de una carcasa de 2 capas de la cuerda compuesta según la invención tiene la ventaja inesperada de que la adhesión al caucho en la cubierta es prácticamente tan favorable como una cuerda homogénea de rayón. Con respecto al uso de más de 2 capas de carcasa de cuerda homogénea de rayón, el uso de la cuerda compuesta según la invención, con las carcasas hechas de sólo 2 capas, tiene la ventaja de obtener una cubierta más ligera y de necesitarse menos caucho. En la fabricación de cubiertas para automóviles de pasajeros, los problemas tales como las condiciones de carga y las construcciones difieren netamente de los existentes en el caso de camiones. En el caso en que se usa cuerda reforzante de rayón sólo para cubiertas de automóviles de pasajeros, las cubiertas están provistas generalmente de 2 capas de carcasa para obtener una resistencia suficiente. Alternativamente, en la fabricación de cubiertas relativamente ligeras para automóviles de pasajeros puede usarse una capa de carcasa hecha de cuerdas reforzantes de 100% de poliéster. Sorprendentemente, puede esperarse que la cuerda compuesta según la invención permite el uso de sólo una capa de carcasa, incluso en cubiertas para elevadas sollicitaciones en automóviles de pasajeros, lo que lleva a un ahorro de mano de obra, cantidad de caucho, peso de la cubierta y en consumo de energía durante su uso. En comparación con las cuerdas de poliéster,

5

10

15

20

25

30

1 - la cuerda compuesta según la invención tiene propiedades más favorables de contracción, dilatación y fluencia.

5            Para la fabricación de la cuerda compuesta según la invención, los filamentos de rayón de viscosa que han de tratarse tienen una densidad de alrededor de 1,52 gramos/cc y los filamentos de PPDT tienen una densidad de 1,44 gramos/cc. Si la cuerda compuesta está constituida por haces de filamentos de rayón, cada uno de decitex 1840/f 1000 ó decitex 2440/f 1000 y de haces de filamentos de PPDT, cada uno de decitex 1680/f 1000 ó decitex 840/f 500, entonces, en la cuerda compuesta según la invención, tanto las densidades lineales como los diámetros medios de los filamentos por separado de rayón y de PPDT mostrarán una diferencia relativamente pequeña. Al diferir solo ligeramente las densidades lineales y los diámetros de los filamentos de los diferentes materiales, esto tiene probablemente una influencia favorable en la cuerda compuesta según la invención. Quizás estos valores últimamente citados de densidad lineal y de diámetro de los filamentos de rayón y de PPDT son la causa de que la cuerda compuesta según la invención se comporte, de modo sorprendente, como una cuerda homogénea, lo que tiene un efecto beneficioso en las propiedades, la fabricación, la transformación y el uso de la cuerda compuesta según la invención. Ha de advertirse que en el caso de otras cuerdas compuestas de otras combinaciones de materiales, tales como aramid/nylon, aramid/poliéster y aramid/acero, los filamentos de los diferentes materiales tienen frecuentemente las mayores diferencias en densidad lineal y diámetro.

30            Los haces de filamentos de rayón de viscosa usa

1 - dos en las cuerdas compuestas según la invención son prefe-  
 riblemente de un material que está disponible en el comer-  
 cio con la marca de fábrica de Cordenka. Los haces de fi-  
 lamentos de rayón de viscosa a emplear en la cuerda compues-  
 5 ta según la invención pueden fabricarse del modo usado co-  
 múnmente en la técnica de la producción de hilos para cu-  
 biertas.

En primer lugar, la invención se ilustra además  
 por medio de las cifras citadas en la Tabla I. En ella, la  
 10 cuerda compuesta I tiene la siguiente construcción: (dtex  
 1840/f 1000 rayón + dtex 1680/f 1000 PPDT) Z 270 x 3 S270.  
 La cuerda compuesta II tiene la construcción:  
 (dtex 1840/f 1000 rayón + dtex 840/f 5000 PPDT) Z 310 x 3  
 S310.

15 Como comparación, en la Tabla I se citan además  
 las cifras de una cuerda homogénea de rayón para cubiertas  
 de la construcción:  
 (dtex 2440/f 1000 rayón) Z 335 x 3 S335.

20

25

30

TABLA I

	Cuerda Compuesta I		Cuerda Compuesta II		Cuerda homogénea de rayón, bañada (1)
	En crudo sin bañar	Bañada (1)	En crudo sin bañar	Bañada (1)	
Densidad lineal AD (secado en aire) dtex	12820	13340	9720	10080	8950
Densidad lineal BD x 1,125, dtex (2)		13700		10330	0,95
Diámetro, mm	1,28	1,27	1,13	1,09	25000
Factor de torsión	25000		25000		315
Resistencia BD, N	693	695	450	452	3525)
Tenacidad BD, mN/tex		507 5)		463 5)	445
Id, N/mm <sup>2</sup>		549		496	13,2
Alargamiento BD a la rotura, %	10,73)	10,04)	10,03)	9,54)	119
Valor IASE al 3% BD, N	132	164	103	136	169
Valor IASE al 5% BD, N	232	279	183	223	0
Proporción en peso de PPDT, %	48		31		0
Proporción en volumen de PPDT, %	49		32		0

- 1) El bañado, es decir la aplicación de un adhesivo líquido a la cuerda, se efectuó del modo usual para cuerda de cubiertas de rayón, y con igual composición del baño. La cuerda se post-trató a una tensión de 6,5 mN/tex.
- 2) Para rayón es usual multiplicar la densidad lineal en estado completamente seco (BD) por 1,125.
- 3) Pre-tensión 12,5 mN/tex.
- 4) Pre-tensión 20 mN/tex.
- 5) No se corrigió la absorción de baño.

La Tabla I demuestra que al bañar las cuerdas su resistencia aumentó o al menos se mantuvo, mientras que la cuerda de rayón homogénea bañada muestra en general una pérdida de resistencia de 5-10%, y las cuerdas de PPDT homogéneas bañadas conservan prácticamente la misma resistencia o muestran un aumento de resistencia de un pequeño tanto por ciento. El factor de torsión o retorcimiento  $T = 25000$  es el valor usado corrientemente para cuerdas homogéneas de rayón. Las curvas de tensión-deformación de estas cuerdas compuestas no muestran ninguna discontinuidad y las roturas fueron simultáneas. De modo que en este aspecto el comportamiento de las cuerdas compuestas era idéntico al de una cuerda homogénea. Esto es sorprendente, ya que incluso una cuerda de PPDT homogénea de dos capas se rompe frecuentemente por etapas.

Además, se calculó la eficacia de la cuerda compuesta para las tenacidades. Ha de entenderse que esta eficacia es la relación entre la tenacidad medida y la suma de los valores de tenacidad de la porción de rayón y la porción de PPDT:

Eficacia de la cuerda compuesta I :  $\frac{507}{1/2 \times 352 + 1/2 \times 950} =$   
78%

Eficacia de la cuerda compuesta II:  $\frac{463}{2/3 \times 352 + 1/3 \times 950}$   
84%

5

Debe añadirse que el valor 950 mN/tex es la tenacidad de una cuerda homogénea de PPDT bañada a 25 mN/tex. Es el valor extrapolado para un factor de retorcimiento de 25000.  $T = 25000$  es un valor anormalmente alto para cuerda homogénea de PPDT. El factor normal de retorcimiento para cuerda de PPDT es de 16500. La superficie de las cuerdas compuestas I y II muestra tiras blancas de rayón alternando con tiras amarillas de PPDT.

10

En la Tabla II se indican varias propiedades de las cuerdas compuestas III y IV según la invención que tienen una torsión algo menor que las cuerdas compuestas I y II de la Tabla I.

15

La cuerda compuesta III es una cuerda de la siguiente construcción:

(dtex 1840/f 1000 rayón + dtex 840/f 500 PPDT)Z 225 x 3 S225

20

La cuerda compuesta IV es una cuerda de la construcción:

(dtex 1840/f 1000 rayón + dtex 840/f 500 PPDT)Z 250 x 3 S250

25

30

TABLA II

	Cuerda Compuesta III			Cuerda Compuesta IV		
	En crudo sin bañar	Bañada a 6'5 mN/tex	Bañada a 13 mN/tex	En crudo sin bañar	Bañada a 6'5 mN/tex	Bañada a 13 mN/tex
Densidad lineal AD, dtex	9020	9380	9290	9270	9640	9550
Diámetro mm	1,01	1,02	0,98	1,03	1,02	1,00
Factor de torsión	556	18000			20000	
Resistencia BD, N	556	573	585	542	537	558
Tenacidad BD, mN/tex	617	611 <sup>1)</sup>	630 <sup>1)</sup>	585	557 <sup>1)</sup>	584 <sup>1)</sup>
Id, N mm <sup>2</sup>	694	701	776	651	657	711
Alargamiento a la rotura BD, %	6,74	7,58	6,45	7,63	8,00	6,91
Valor LASE al 3% BD, N	223	186	242	188	167	216
Valor LASE al 5% BD, N	386	337	433	322	301	383

1) Sin corregir la absorción de baño.

Las curvas de tensión-deformación de las cuerdas compuestas III y IV eran similares a las de las cuerdas compuestas I y II y correspondían también a la curva de tensión-deformación de cuerdas homogéneas. Para las tenacidades, se encontraron los siguientes valores de eficacia de las cuerdas compuestas III y IV bañadas y post-tratadas a una tensión de 13 mN/tex:

5

Eficacia de la cuerda compuesta III :  $\frac{630}{2/3 \times 440 + 1/3 \times 1250}$   
 89%

10

Eficacia de la cuerda compuesta IV:  $\frac{584}{2/3 \times 415 + 1/3 \times 1150}$   
 89%

Además, unas cuerdas compuestas según la invención se sometieron a un ensayo de adhesión por peladura de la armadura para determinar los valores de adhesión al caucho. Estos valores de adhesión se compararon con los de una cuerda homogénea de rayón que tenía un espesor similar, es decir 0,95 mm. Como caucho se tomó en este ensayo un compuesto corriente.

15

20

25

30



La Tabla III muestra que, sorprendentemente, el nivel de adhesión de las cuerdas compuestas según la invención no difiere apreciablemente del de una cuerda de rayón homogénea. Los grados de cubrimiento del caucho de las cuerdas compuestas elegidas eran un poco más bajos.

En la Tabla IV se indican varias propiedades de algunas cuerdas compuestas más, la V y la VI, según la invención.

La cuerda compuesta V es una cuerda de la siguiente construcción:

(decitex 1840/f 1000 rayón + decitex 840/f 500 PPDT) Z 225 S225

La cuerda compuesta VI es una cuerda de la siguiente construcción:

(decitex 2440/f 1000 rayón y decitex 1680/f 1000 PPDT) Z 225 x 2 S225.

5

10

15

20

25

30

TABLA IV

	Cuerda compuesta V		Cuerda compuesta VI	
	En crudo no bañada	Bañada a 13 mN/tex	En crudo no bañada	Bañada a 13 mN/tex
Densidad lineal AD	9000	9200	9100	9450
Diámetro mm	1,01	0,98	1,06	1,03
Factor de torsión	18000		18000	
Resistencia BD, N	610	630	656	690
Tenacidad BD, mN/tex	680	680 <sup>1)</sup> 700 <sup>2)</sup>	720	720 <sup>1)</sup> 750 <sup>2)</sup>
Id N mm <sup>2</sup>	760	840	740	820
Alargamiento BD a la rotura, %	7,4	6,8	7,1	6,3
Valor LASE al 3% BD, N	-	73	-	85

1) No se corrigió la absorción de baño

2) Corregida la absorción de baño.

Para las tenacidades se encontraron los siguientes valores de las cuerdas compuestas bañadas V y VI:

5 Eficiencia de la cuerda V : 
$$\frac{680}{2/3 \times 440 + 1/3 \times 1250} = 96\%$$

Eficiencia de la cuerda VI : 
$$\frac{720}{6/10 \times 440 + 4/10 \times 1250} = 94\%$$

10 Para obtener alguna impresión de la estabilidad dimensional de la cuerda compuesta según la invención, comparada con la de otros materiales reforzantes, se han investigado las propiedades de dilatación y fluencia de cuerdas en estado bañado. Dilatación de una cuerda debe entenderse como el tanto por ciento de aumento de longitud de una cuerda en función de la carga, es decir 20 ó 30% de la tenacidad, y del tiempo. Las cuerdas medidas se han bañado del modo usual, habiéndose bañado la cuerda compuesta a una tensión de 12 mN/tex. Las cuerdas se sometieron a la carga en un aparato de ensayos de tracción Instron TTDM a 20°C y 65% de humedad relativa, empleándose una longitud de probeta (entre sujeciones) de 50 cm y una pre-tensión estándar de 5 mN/tex. Fluencia de una cuerda debe entenderse como el tanto por ciento de aumento de longitud en un período de entre 30 segundos y 24 horas.

25 Se midieron la dilatación y la fluencia de las siguientes cuerdas:

	Tenacidad (N)
Cuerda A: decitex 2440/f 1000 rayón Z335 x 2 S335	260 (AD)
Cuerda B: decitex 1440/f 192 poliéster Z 415 x 2 S415	200

Cuerda C: decitex 1680/f 1000 PPDT Z330 x

2 S330

445

Cuerda compuesta D según la invención:

decitex 1840/f 1000 rayón + decitex

840/500 PPDT) Z225 x 3 S225

540 (AD)

Cuerda E: decitex 1650/f 1000 PPDT Z330 x

2 S330

450

Las cuerdas A, B y C se fabricaron en los experimentos de la invención. La cuerda E es una cuerda disponible en el comercio, no fabricada en la invención. Los resultados de las medidas de dilatación y de fluencia de las cuerdas A a E se dan en la Tabla V.

5

10

15

20

25

30

TABLA V

% de aumento de longitud

	Tanto por ciento de la tenacidad	Dilatación					Al cabo de 24 horas	Fluencia Entre, 30 segundos y 24 horas
		Inmediatamente	Al cabo de 30 segundos	Al cabo de 1 hora	Al cabo de 4 horas	Al cabo de 24 horas		
Cuerda A (rayón)	20	1,85	2,43	4,18	4,63	5,01	2,58	
	30	1,66	2,49	8,36	8,74	9,05	...	
Cuerda B. (poliéster)	20	2,87	3,18	3,68	3,79	3,88	0,70	
	30	4,49	4,82	5,40	5,57	5,71	0,89	
Cuerda C (PPDT)	20	1,39	1,47	1,61	1,63	1,67	0,20	
	30	1,90	2,00	2,18	2,21	2,26	0,26	
Cuerda D	20	2,01	2,29	2,82	2,94	3,06	0,77	
Cuerda comp.)	30	2,86	3,11	3,56	3,78	3,91	0,80	
Cuerda E	20	1,50	1,59	1,78	1,82	1,87	0,28	
(PPDT)	30	2,27	2,39	2,62	2,66	2,72	0,33	

De las cifras de dilatación y de fluencia de la Tabla V se deduce que la estabilidad dimensional de la cuerda compuesta D según la invención es considerablemente mejor que la de una cuerda de sólo rayón, e incluso mejor que la de una cuerda de poliéster puro.

Como la cuerda compuesta según la invención está destinada particularmente al uso como refuerzo en cubiertas para vehículos en las que la cuerda se somete a una carga que varía con frecuencia, la cuerda compuesta según la invención se sometió también a un ensayo de resistencia a la fatiga, y los resultados obtenidos se compararon con los de cuerdas de 100% de rayón y 100% de poliéster. La resistencia a la fatiga puede medirse por varios métodos conocidos en la técnica. Dos de estos métodos, que se usan en este caso, son el ensayo de Fatiga de tubo Goodyear (GTF) y el ensayo de Fatiga en bloque Goodrich (GBF).

Según el ensayo GTF, la cuerda de cubiertas se empotra longitudinalmente en una pieza tubular de caucho de dimensiones normalizadas, y después se retuerce el tubo de un modo normalizado, manteniéndolo bajo una presión interna y en estado curvado. El tiempo o el número de ciclos de carga hasta el momento en que el tubo revienta y se abre, o al menos en que disminuye la presión interna, se considera una medida de la resistencia a la fatiga.

La cuerda compuesta según la invención muestra un comportamiento algo mejor en el ensayo GTF que la cuerda de 100% de rayón.

Los factores de torsión o retorcimiento de la cuerda compuesta y de la cuerda de 100% de rayón eran, naturalmente, aproximadamente los mismos.

La invención se describirá además con referencia al dibujo esquemático anexo.

5 La Figura 1 es una vista detallada de una cubierta para vehículos, parcialmente en alzado y parcialmente en perspectiva.

La Figura 2 muestra un pequeño detalle de una cubierta sin cámara para vehículos.

La Figura 3 es una vista en alzado de la cuerda compuesta III antes descrita.

10 La Figura 4 es una vista en corte de la cuerda compuesta II.

La Figura 5 es una vista en corte, a escala ampliada, de una pequeña parte de la cuerda compuesta II.

15 Las Figuras 6, 7, 8 y 9 son vistas en corte de variantes de cuerdas compuestas según la invención.

20 La Figura 1 muestra parte de una cubierta de capas radiales para neumáticos de camión. La cubierta, indicada de modo general por el número 1, consta de una masa de caucho 2 que en primer lugar está reforzado con una carcasa que consta de dos capas de material textil 3 y 4.

25 En cada capa de material textil la urdimbre consta de cuerdas compuestas según la invención. Los materiales textiles de la carcasa están colocados de tal modo en la cubierta que los elementos de refuerzo en forma de cuerdas compuestas 5 están situados en un plano radial de la cubierta 1.

30 Además, los materiales textiles de la carcasa se extienden a través de la cubierta desde un talón 6 de la misma hasta el otro, que no se muestra en el dibujo. En cualquiera de los talones, los materiales textiles 3, 4 de la carcasa se han hecho pasar alrededor del cable 7 de acero del talón.

Debajo de la llanta 8, la cubierta puede estar aún reforzada, por ejemplo, con tres tiras 9, 10 y 11, de construcción usual.

5 La Figura 2 muestra un detalle de un neumático sin cámara. Las partes similares están indicadas por los mismos números. La diferencia más importante entre las cubiertas según las Figuras 1 y 2 consiste en la forma algo variante del cable 12 del talón. La Figura 3 es una vista en alzado de la cuerda compuesta II antes descrita, mientras que la Figura 4 muestra la misma cuerda en corte. Los haces 13 de filamentos de rayón de viscosa están indicados por espacios en blanco y los haces de filamentos de PPDT por medio de círculos rayados. Como puede verse también en la Figura 4, la cuerda compuesta II está hecha de tres grupos. Cada grupo está formado por un haz 13 de filamentos no retorcidos de rayón de viscosa y un haz 14 de filamentos no retorcidos de PPDT.

15 La Figura 5 es una vista muy ampliada de una pequeña parte de la cuerda compuesta II según las figuras 3 y 4. De los haces de filamentos de rayón de la Figura 5, se han dibujado diez filamentos 15, y de los haces de filamentos de PPDT se han dibujado cinco filamentos rayados 16. En realidad, los filamentos 16 de PPDT tienen una sección virtualmente circular. En la realidad, los filamentos 15 de rayón tienen una sección de forma un poco irregular, como se indica en el dibujo.

20 La Figura 6 muestra una cuerda compuesta según la invención que tiene la construcción:  
(dtex 1840/f 1000 rayón + dtex 1680/f 1000 PPDT)Zn x 3Sn.

30 La Figura 7 muestra una cuerda compuesta

según la invención que tiene la construcción:

$\left[ (\text{dtex } 1840/\text{f } 1000 \text{ rayón} + \text{dtex } 1680/\text{f } 1000 \text{ PPDT})\text{Zn} \times 2 + \text{dtex } 1840/\text{f } 1000 \text{ rayón Zn} \right] \text{Sn}$ .

La Figura 8 muestra una cuerda compuesta asimétrica según la invención que tiene la construcción:  $(\text{dtex } 1840/\text{f } 1000 \text{ rayón} + \text{dtex } 1680/\text{f } 1000 \text{ PPDT})\text{Zn} \times 3\text{Sl}$ .

La Figura 9 muestra una cuerda compuesta según la invención que tiene la construcción:  $(\text{dtex } 1840/\text{f } 1000 \text{ rayón} + \text{dtex } 1680/\text{f } 1000 \text{ PPDT})\text{Zn} \times 5\text{Sn}$ .

Además, en las figuras 6 a 9 la parte de PPDT está rayada y el material de rayón está indicado por espacios en blanco.

La viscosidad inherente,  $\eta_{inh}$ , antes citada de la poli-parafenilentereftalamida, está definida por la ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{0,5}$$

donde  $\eta_{rel}$  es la proporción del tiempo de flujo de una disolución de la PPDT (0,5 g de PPDT en 100 ml de ácido sulfúrico de 96% en peso) al del disolvente puro, medido en un viscosímetro capilar a 25°C.

La viscosidad Tappi antes citada para el rayón de viscosa se determinó según SAI CA 1.2.20-52/6, basado en el método Tappi T206 m-44.

La tenacidad, el alargamiento en la rotura, los valores de LASE y el módulo inicial de filamentos aislados, un haz de filamentos, una cuerda bañada o no bañada, se determinan según el método en estado completamente seco (BD) ASTM D885, por medio de un aparato Instron de ensayos de tracción (Instron Engineering Corp., Canton, Massachusetts,

EE.UU.). Los valores LASE a 1,3 y 5% dan las cargas a un alargamiento de 1,3 y 5% respectivamente. Los hilos se pretorsionaron hasta un factor de retorcimiento de alrededor de 2800 para PPDT y 3500 para rayón. En lugar de la temperatura de 24°C y la humedad relativa de 55% citadas en la ASTM D885, los valores usados en los ensayos fueron de 20°C y 65% de humedad relativa, respectivamente. Los ensayos de tracción se realizaron en probetas quintuples que tenían una longitud de ensayo (entre sujeciones) de 500 mm. Para PPDT se aplicaron una velocidad de tracción de 50 mm/minuto y una pre-tensión de 20 mN/tex. Para rayón de viscosa se usaron una velocidad de tracción de 500 mm/minuto y una pre-tensión de 5 mN/tex. Los valores de tenacidad y de LASE específica se determinaron dividiendo la tenacidad y el valor LASE por la densidad lineal. Se aplicó a las cuerdas compuestas según la invención una velocidad de tracción de 500 mm/min y una pre-tensión de 20 mN/tex, salvo si se indica otra cosa.

La densidad lineal de una muestra de filamento se determina pesando una longitud particular de filamento (100 cm), longitud que se mide a una tensión de 0,1 cN/dtex.

El factor de retorcimiento o torsión  $T$  es el valor  $T = n \sqrt{\frac{\text{densidad lineal}}{\text{masa específica}}}$  donde  $n$  es la torsión de la cuerda en vueltas por metro y la densidad lineal se expresa en decitex. Para la cuerda compuesta, la masa específica se ha de calcular en base a la masa específica en g/cc de PPDT y del material de rayón de viscosa usados.

El grado de cubrimiento de caucho significa la proporción de cuerda cubierta de caucho después de

tirar de la armadura. La cantidad de caucho sobre la cuerda se determina visualmente y se expresa como tanto por ciento. La adhesión se determina principalmente según el ensayo de peladura de la armadura descrito en ASTM D2630.

5                    Con respecto a la expresión cuerda reforzante para objetos elastómeros, ha de añadirse que por elastómeros deben entenderse polímeros naturales y sintéticos que muestran un comportamiento elástico como el caucho, tales como el caucho sintético y natural y los elastómeros termo-  
10 plásticos. Como ejemplos de tales polímeros pueden citarse polibutadieno, poliisopreno, poli(butadieno-estireno); poli(butadieno-acrilonitrilo), poli(etileno-propileno), poli(isobutileno-isopreno), policloropreno, poliacrilatos, polisulfuro, siliconas, poliuretanos, policloruro de vinilo  
15 lo plastificado, poliésteres, etc. Se le pueden añadir al material elastomérico diversos ingredientes de mezcla y otras sustancias conocidas per se, tales como agentes vulcanizantes, por ejemplo negro de humo, azufre, óxido de zinc y acelerantes.

20                    Puede hacerse aún una referencia a la Pat. de los EE.UU. n.º 3 977 172, que describe una cuerda reforzante para objetos de caucho, cuerda que comprende uno o dos haces de filamentos de PPDT y un haz de filamentos de nylon o poliéster. En esa cuerda los haces de filamentos  
25 que constan de los diferentes materiales tienen que haberse retorcido previamente en la misma dirección y tienen que tener la misma densidad lineal. Además, tiene que proporcionarse a esta cuerda conocida un adhesivo por algún sistema de bañado en dos baños, lo que causa un coste adicional comparado con el sistema de un baño. Sorprendentemente,  
30

en la cuerda compuesta según la invención los haces de filamentos de rayón y de PPDT no necesitan retorcerse y no necesitan tener las mismas dimensiones.

5 Sin salir del objeto de la invención pueden introducirse diversas modificaciones. Aunque la cuerda compuesta según la invención está destinada en primer lugar al uso como material reforzante para cubiertas de vehículos, puede usarse también, con ventaja, como material de refuerzo en mangueras.

10

15

20

25

30

- REIVINDICACIONES -

Los puntos que como característica de novedad se presentan que sean objeto de esta solicitud de Modelo de Utilidad en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Una cubierta de neumático para vehículos, caracterizada porque el material de refuerzo está formado al menos parcialmente por cuerdas de refuerzo constituidas de dos o más haces de filamentos continuos que están retorcidos o colocados juntos y que constan sustancialmente de dos materiales diferentes, en cuyas cuerdas al menos un haz de filamentos es de poliparafenilentereftalamida y al menos un haz de filamentos es de rayón de viscosa.

2ª.- Una cubierta según la reivindicación 1ª caracterizada porque las cuerdas de refuerzo están hechas de dos o más grupos cada uno de los cuales contiene dos o más haces de filamentos, y porque en cada grupo al menos un haz de filamentos es de poli-parafenilentereftalamida y al menos un haz de filamentos es de rayón de viscosa.

3ª.- Una cubierta según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizada porque las cuerdas de refuerzo están hechas de haces de filamentos de poli-parafenilentereftalamida que tienen a) una viscosidad inherente de al menos 2,5 y preferiblemente al menos 3,4, b) una tenacidad de al menos 10 cN/dtex, y preferiblemente al menos 17 cN/dtex, c) un alargamiento en la rotura de al menos 2,7%, y preferiblemente al menos 3,4%, d) un valor de LASE específico al

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

1 - 1% de al menos 2,8 cN/dtex, y preferiblemente al menos 3,5  
 cN/dtex, y se emplean haces de filamentos de rayón de vis-  
 cosa que tienen a) una tenacidad de al menos 3 cN/dtex y  
 preferiblemente alrededor de 5 cN/dtex, b) un alargamiento  
 5 en la rotura de al menos 8%, y preferiblemente alrededor  
 de 13%, c) un valor LASE específico al 5% de al menos 1,5  
 cN/dtex, y preferiblemente alrededor de 2,5 cN/dtex.

10 4ª.- Una cubierta según una o más de las rei-  
 vindicaciones anteriores, caracterizada porque en cada gru-  
 po los haces de filamentos separados de diferentes materia-  
 les no tienen prácticamente torsión.

15 5ª.- Una cubierta según una o más de las rei-  
 vindicaciones 1ª-3ª, caracterizada porque en cada grupo  
 los haces de filamentos separados de diferentes materiales  
 tienen una torsión igualmente alta.

20 6ª.- Una cubierta según una o más de las rei-  
 vindicaciones anteriores, caracterizada porque la propor-  
 ción  $R = \frac{D_{\text{rayón}}}{D_{\text{PPDT}}}$  está en el intervalo de 0,2 a 4,0 y pre-  
 feriblemente  $R = 1-1,5$ , donde  $D_{\text{PPDT}} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_p}{\pi}}$ , donde

25  $A_p$  es la superficie media de la sección de los filamentos  
 de PPDT, y donde  $D_{\text{rayón}} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_r}{\pi}}$ , donde  $A_r$  es la super-  
 ficie media de la sección de los filamentos de rayón.

30 7ª.- Una cubierta según una o más de las  
 reivindicaciones anteriores, caracterizada porque en cada  
 grupo la proporción  $R = \frac{T_{\text{rayón}}}{T_{\text{PPDT}}}$  está en el intervalo de  
 10 a 0,1, pero preferiblemente  $R$  es aproximadamente 1-2,  
 $T$

1 donde  $T_{PPDT}$  es la densidad lineal en decitex del (de los) haz(es) de filamentos de poli-parafenilentereftalamida, y  $T_{rayón}$  es la densidad lineal en decitex del (de los) haz(es) de filamentos de rayón de viscosa.

5 8ª.- Una cubierta según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque cada uno de dichos grupos está formado por un haz de filamentos de poli-parafenilentereftalamida y un haz de filamentos de rayón de viscosa.

10 9ª.- Una cubierta según la reivindicación 8ª caracterizada porque la densidad lineal total del haz de filamentos de poli-parafenilentereftalamida está en el intervalo de 350 a 3500 decitex, y preferiblemente en el intervalo de alrededor de 850 a 1700 decitex, y el número de filamentos de dicho haz de PPDT está en el intervalo de 200 a 2400, y preferiblemente en el intervalo de alrededor de 500 a 1000.

15 10ª.- Una cubierta según las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizada porque la densidad lineal total del haz de filamentos de rayón está en el intervalo de 1000 a 3000 decitex, y el número de filamentos en dicho haz de rayón está en el intervalo de alrededor de 500 a 2000.

20 11ª.- Una cubierta según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque está construida de grupos de haces de filamentos, de los que cada grupo tiene una torsión inicial de 100 a 400 vueltas por metro, y preferiblemente alrededor de 200 a 300 vueltas por metro, y porque dos o más de dichos grupos de haces de filamentos se retuercen conjuntamente en dirección contraria hasta una torsión de cuerda de 100 a 400 vueltas por metro,

1 y preferiblemente 200 a 300 vueltas por metro.

5 12ª.- Una cubierta según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el factor de torsión o retorcimiento T de la cuerda está en el intervalo de 10000 a 25000, y preferiblemente es del orden de 18000.

10 13ª.- Una cubierta según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque está provista de un aglutinante, un adhesivo y/o un agente protector para el caucho.

14ª.- Una cubierta según la reivindicación 13ª, caracterizada porque el aglutinante, el adhesivo y/c el agente protector está/están sustancialmente formado(s) por resinas basadas en látex de resorcina-formaldehído.

15 15ª.- Una cubierta según la reivindicación 13ª, caracterizada porque el aglutinante, el adhesivo y/o el agente protector está(n) sustancialmente formado(s) por resinas basadas en látex de poliuretano.

20 16ª.- Una cubierta de neumáticos según las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la carcasa está formada al menos parcialmente por las cuerdas de refuerzo según una o más de las reivindicaciones 1ª a 15ª.

25 17ª.- Una cubierta de neumáticos según la reivindicación 16ª, más particularmente para un camión, caracterizada porque la carcasa está hecha sustancialmente de cuerdas de refuerzo según una o más de las reivindicaciones 1ª a 15ª, y la carcasa consta de dos capas.

30 18ª.- Una cubierta de neumáticos según la reivindicación 16ª, más particularmente para un automóvil de

1 pasajeros, caracterizada porque la carcasa está hecha sustancialmente de cuerdas de refuerzo según una o más de las reivindicaciones 1ª a 15ª, y la carcasa consta de una capa.

5 19ª.- Una cubierta de neumáticos según una o más de las reivindicaciones 1ª a 18ª, caracterizada porque está en forma de una cubierta de capas radiales.

20ª.- "UNA CUBIERTA DE NEUMATICO PARA VEHICULO"

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 31.DIC.1981

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.



20

25

30

28121

JL/

fig.1

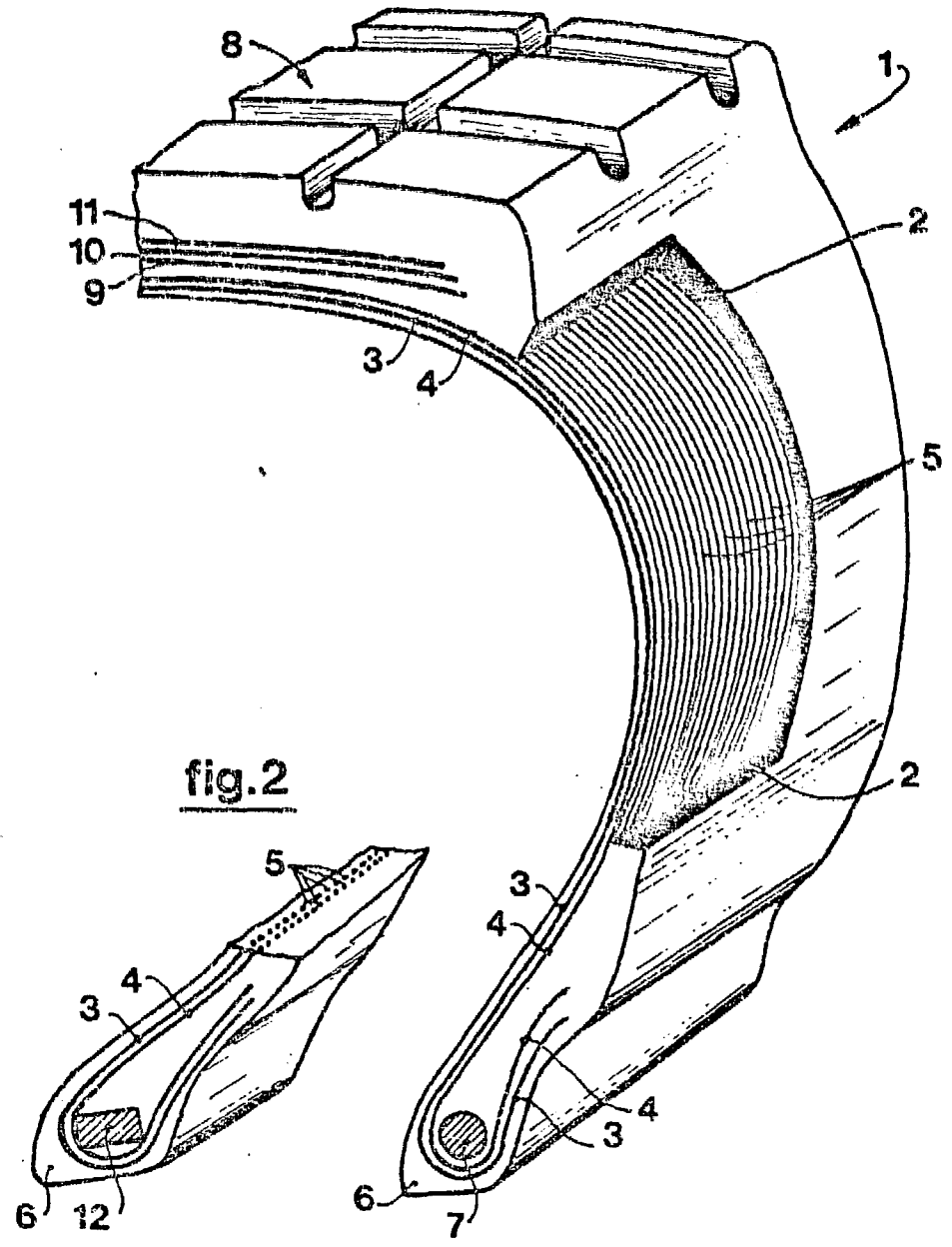


fig.2

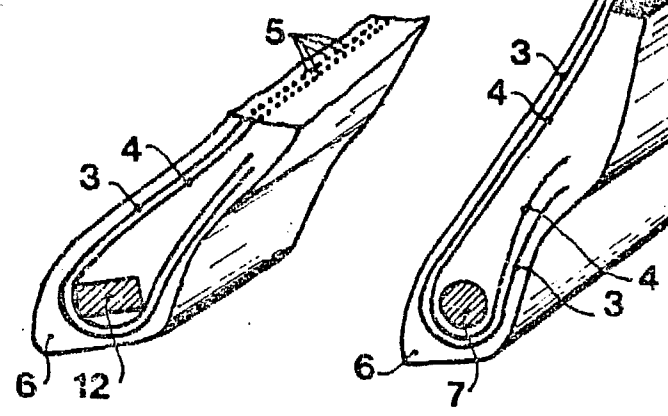
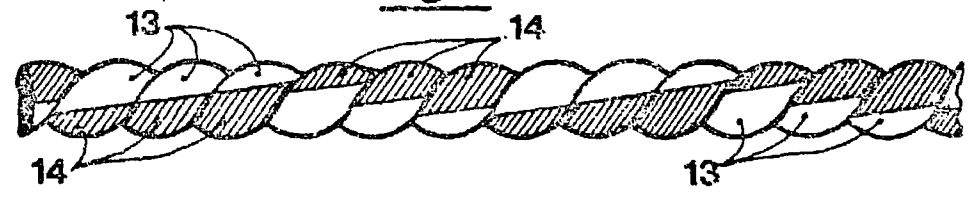


fig.3



Alberto de Elizaburu  
Por Poder  
*[Signature]*

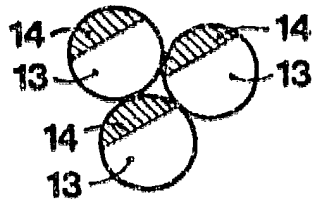


fig.4

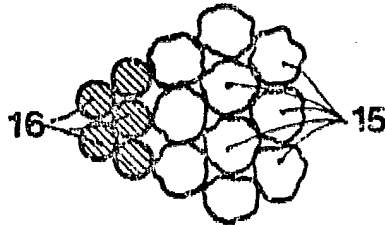


fig.5

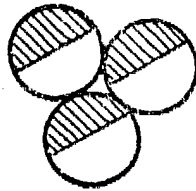


fig.6

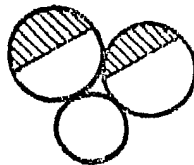


fig.7

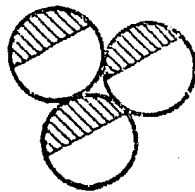


fig.8

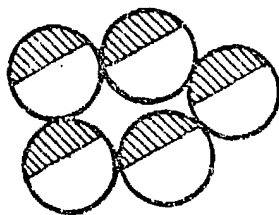


fig.9

Alberto de Elizaburu  
For Power,

