



330640

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 27 de agosto de 1.966 con el núm. 330.640

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DISTILLERS COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 12, Torphichen Street, Edimburgo, Escocia.
por:

" MEJORAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE REFUERZO DEL CAUCHO "

=====

El presente invento se refiere a composiciones de refuerzo del caucho, a una mezcla de caucho vulcanizable que comprende caucho, un sistema vulcanizador y una composición de refuerzo del caucho, y a productos de caucho vulcanizados obtenidos vulcanizando dichas mezclas de caucho vulcanizables.

5

A todo lo largo de la memoria se entiende como caucho el caucho natural o un caucho sintético susceptible de vulcanización, por ejemplo con azufre. Ejemplos de dichos cauchos sintéticos son los cauchos obtenidos polimerizando

10



o copolimerizando compuestos di-olefinicamente insaturados para dar polímeros o copolímeros que contienen suficiente insaturación para permitir que tenga lugar la vulcanización. Ejemplos bien conocidos de cauchos sintéticos son poliisopreno, polibutadieno, policloropreno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, copolímeros de isobutileno/isopreno y terpolímeros de etileno/propileno en los que el tercer componente contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

El refuerzo de artículos de caucho vulcanizados por la adición de resinas de refuerzo a las mezclas de caucho vulcanizables a partir de las cuales han de ser formados, es bien conocido. Una clase conocida de resinas de refuerzo consiste en resinas de novolaca fenolicas. En la solicitud de patente británica número 8.551/65 del 27 de febrero de 1965 se describe una composición de refuerzo del caucho que comprende un dador de formaldehído y una composición fenólica reactiva que contiene o consiste en una resina de fenol/azufre.

Un objeto del presente invento es crear nuevos y mejorados medios para el refuerzo de productos de caucho vulcanizados. Un objeto más es crear medios mejorados para el refuerzo de productos de caucho vulcanizados en los que la composición de refuerzo puede ser preparada fácilmente.

Correspondientemente, el presente invento se refiere a una composición de refuerzo del caucho que comprende un dador de formaldehído y el producto de reacción de una resina fenólica etilénicamente insaturada y azufre o un cloruro de azufre, estando caracterizada dicha resina fenólica por el hecho de que cuando es mezclada con el dador de formaldehído

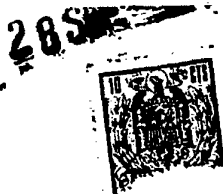


és capaz de reaccionar para producir un producto termoendurecido.

5 Ejemplos de resinas fenolicas etilenicamente insaturadas apropiadas son resinas de novolaca que contienen
dobles enlaces etilenicamente insaturados en su estructura
molecular. Por una resina de novolaca se entiende a lo largo
de esta memoria un producto termoplastico que ha sido
formado haciendo reaccionar un fenol o mezcla de fenoles
que tienen en promedio mas de dos posiciones libres orto- o
10 para con relación a un grupo hidroxilo fenolico, con menos
de una proporción molar de un aldehido. Dichas reacciones
se llevan a cabo usualmente bajo condiciones de condensación
ácidas.

15 La resina fenolica insaturada puede ser, por ejemplo, el producto de reaccion de una resina de novolaca saturada con un compuesto etilenicamente insaturado para dar
un producto que retiene la capacidad de la resina de novolaca para reaccionar con un dador de formaldehido para dar un
producto termoendurecido y que incorpora la insaturación del
20 compuesto insaturado. Por ejemplo, se puede obtener una resina de novolaca apropiada esterificando o eterificando una
resina de novolaca convencional con un agente esterificador o eterificador que contenga insaturación etilenica. Ejemplos
particulares son los productos obtenidos esterificando una
25 resina de novolaca convencional con ácidos etilenicamente insaturados tales como los ácidos grasos de aceite de linaza
o los acidos grasos de aceite de tall, o eterificando una
resina de novolaca convencional con alcoholes etilenicamente insaturados.

30 Se pueden obtener además resinas de novolaca insa-



turadas apropiadas condensando un fenol que tiene una cadena lateral etilenicamente insaturada con un aldehido bajo condiciones de reacción productoras de novolaca. Si se desea, la condensación se puede llevar a cabo en la presencia de un fenol que no contenga insaturación etilenica. Ejemplos de fenoles insaturados apropiados incluyen alquenilfenoles mono-sustituidos y meta-alquenilfenoles que estan sustituidos adicionalmente en solamente una posición orto o para con relación al grupo hidroxilo fenolico. Fenoles insaturados preferidos incluyen los fenoles tales como cardanol que pueden ser obtenidos a partir de aceite crudo o parcialmente refinado de cascara de nuez de anacardo, y los polifenoles espaciados insaturados que se describen en la solicitud de patente británica número 31.173/65, del 22 de julio de 1.965.

Otras resinas fenolicas insaturadas apropiadas son los productos de reacción de resinas fenolicas saturadas, por ejemplo un resol, con un compuesto insaturado para dar un producto que retiene parte de la insaturación y también grupos que están disponibles para reacción con un dador de formaldehido para dar un producto termoendurecido. Similarmemente, el producto de reacción de una resina fenolica saturada, por ejemplo un resol, con un compuesto insaturado que retiene la insaturación, puede ser hecho reaccionar con un fenol o con otra resina fenolica o resina novolaca para dar un producto capaz de reaccionar para dar una resina termoendurecida con un dador de formaldehido. Alternativamente, se pueden obtener resinas fenolicas insaturadas condensando primeramente un fenol que tiene una cadena lateral etilenicamente insaturada con no menos de aproximadamente una proporción molar de aldehido, bajo condiciones esencialmente alcal-



Linias. El resol asi producido puede ser condensado conjuntamente entonces, por ejemplo, por medio de un aldehido o un dador de aldehido con un fenol saturado o insaturado para dar una resina fenolica que incorpora mucha cantidad, cuando toda, de la insaturación de los compuestos insaturados originales, y que puede ser convertida en un producto term endurecido por reacción con un dador de formaldehido.

Resinas fenolicas insaturadas del tipo antes descrito reaccionan facilmente con azufre o con cloruros de azufre para dar productos de reacción apropiados para su utilización en el presente invento. La temperatura a la que el azufre o el cloruro de azufre reacciona con la resina fenolica insaturada depende de la naturaleza del primero. El azufre reaccionará dentro de un amplio margen de temperaturas, preferiblemente en el margen de 120 a 160°C, mientras que el cloruro de azufre reacciona a la temperatura ambiente o, si está disuelto en un disolvente, a temperaturas mayores, por ejemplo de 70°C. Se escogen preferiblemente condiciones de reacción que producen poco o ningun desprendimiento de sulfuro de hidrogeno nocivo al mismo tiempo que producen una reacción convenientemente rápida entre la resina y el compuesto de azufre. Las condiciones alcalinas tienden a aumentar la formación de sulfuro de hidrogeno.

Por ejemplo una novolaca de cardanol/fenol/formaldehido y una novolaca de cardanol/52-53 m-cresol/formaldehido reacciona facilmente con azufre a aproximadamente 160°C. La reacción está suficientemente completa en aproximadamente una hora y hay poco o ningun desprendimiento de sulfuro de hidrogeno nocivo. A aproximadamente 150°C el periodo de reacción se extiende normalmente a 2 1/2 a 3 horas e igual-



mente hay poco o ningun desprendimiento de sulfuro de hidrogeno. Se cree que esto es debido a la adición del azufre a los dobles enlaces en la resina fenolica insaturada.

5 Las resinas etilenicamente insaturadas son generalmente solidas a la temperatura ambiente y tienen por ejemplo un punto de reblandecimiento de bola y anillo en el margen de 80 a 105°C.

10 La proporción de resina fenolica etilenicamente insaturada a azufre en la mezcla de reacción en que se forma el producto de reacción con azufre puede ser variada ampliamente, pero es conveniente que el producto de reacción final contenga de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,75 átomos-gramo de azufre combinado por unidad de peso molecular de la resina fenolica insaturada, equivalente a cada do-
15 ble enlace originalmente disponible para reacción, es decir de 0,25 a aproximadamente 2,75 átomos-gramo de azufre combinado por equivalente gramo de doble enlace de resina fenolica etilenicamente insaturada. El azufre en exceso puede ser separado de la mezcla de reacción para proporcionar un
20 producto de reacción con azufre substancialmente exento de azufre sin reaccionar.

El producto de reacción de resina fenolica insaturada y azufre puede ser hecho reaccionar conjuntamente, dispersado en masa fundida o mezclado de otra manera con otras
25 resinas fenolicas incluyendo resinas de novolada y resinas que contienen un componente de polifenol espaciado o un componente derivado total o parcialmente de, o por reacción con aceite crudo o refinado, de cascara de nuez de anarardo con tal que la resina final sea capaz de dar, o de ser modificada
30 para dar, un producto termoendurecido por reacción con el



dador de formaldehido.

5 · Un procedimiento para la producción de un margen preferido de productos de reacción implica la esterificación de resinas de novolaca derivadas del fenol (C_6H_5OH) o de la mezcla comercialmente disponible conocida como 52/53 m-cresol con acidos grasos de aceite de tall en una proporción en peso desde 95 partes de novolaca para 5 partes de ácidos esterificadores a 65 partes de novolaca por 35 partes de ácidos esterificadores. La resina de novolaca insaturada resultante es calentada a $160^{\circ}C$ con azufre apropiadamente con aproximadamente 5 a aproximadamente 15 partes respectivamente en peso de azufre por 100 partes en peso de resina.

10 De la manera mas conveniente, el dador de formaldehido es un compuesto solido que actua como una fuente de formaldehido bajo las condiciones utilizadas en la vulcanización del caucho. El dador preferido de formaldehido es hexametenotetramina. La cantidad de dador de formaldehido presente es suficiente para formar un producto termoendurecido por reacción con el producto de reacción con azufre de mas apropiadamente, cuando se emplea hexametileno tetraamina, ésta está presente en una cantidad en peso correspondiente a 6 a 15% en peso del producto de reacción.

15 Un nuevo aspecto del presente invento es una mezcla de caucho vulcanizable que comprende un caucho, un sistema vulcanizador y las composiciones de refuerzo del caucho de acuerdo con el invento.

20 Las composiciones de refuerzo del caucho pueden ser añadidas al caucho de acuerdo con una cualquiera de las tecnicas bien conocidas en la materia para añadir resinas de refuerzo a los cauchos.

30



Dichas composiciones pueden ser incorporadas en el caucho al mismo tiempo que los aditivos de composición usuales en maquinaria convencional. La dispersión de la composición, por ejemplo cuando se utilizan dos rodillos de calandra, puede ser ayudada fundiendo la composición con el caucho sobre los rodillos a una temperatura que no está apreciablemente por debajo del punto de reblandecimiento de la composición. Dicha fusión se lleva a cabo preferiblemente antes de añadir el sistema vulcanizador para evitar el riesgo de vulcanización previa.

Proporciones en peso apropiadas en las que las composiciones de refuerzo se utilizan en mezclas de caucho de acuerdo con el presente invento son las siguientes: 1 a 100 partes por cada 100 partes en peso de caucho; se prefiere utilizar de 1 a 30 partes.

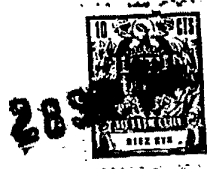
Los productos de caucho vulcanizados formados a partir de las mezclas de caucho vulcanizables que contienen las composiciones de refuerzo del caucho de acuerdo con el presente invento, tienen excelentes propiedades. Específicamente, se pueden obtener aumentos marcados en la dureza y/o en el módulo, y la extensión de los aumentos puede ser mayor que la que se puede lograr con resinas de refuerzo del caucho del tipo de novolaca convencionales. Además, la reducción en la resistencia a la tracción, que acompaña frecuentemente a marcados aumentos en la dureza y/o en el módulo cuando estos se obtienen por la adición de proporciones significativas de resinas de refuerzo del caucho del tipo de novolaca, puede ser hecha mínima por la utilización de las composiciones de refuerzo del caucho del presente invento. Nuevas indicaciones de las excelentes propiedades que se pueden obtener a partir de productos de cau-



cho vulcanizados formados a partir de mezclas de caucho vulcanizables que contienen las composiciones de refuerzo del caucho de acuerdo con el presente invento se pueden encontrar partiendo de la consideración del comportamiento de la elasticidad y la acumulación de calor de Goodrich. Específicamente, cuando se utilizan bajas proporciones de las composiciones de refuerzo del caucho, particularmente con caucho de estireno/butadieno, se pueden obtener una mejora en la elasticidad y una reducción en la acumulación de calor. Además, con proporciones algo mas altas de las composiciones de refuerzo del caucho, particularmente con caucho de estireno/butadieno, la disminución de la elasticidad y el aumento en la acumulación de calor que acompañan frecuentemente a los aumentos en la dureza, pueden ser hechos minimos.

Los siguientes ejemplos ilustran la fabricación de composiciones de refuerzo del caucho de acuerdo con el presente invento y su utilización en la producción de productos de caucho vulcanizados. En estos ejemplos se describen dos mezclas vulcanizables de caucho reforzado y productos vulcanizados obtenidos a partir de las mismas, con respecto a las diversas composiciones de resinas de refuerzo. Las preparaciones de estos dos tipos de productos de caucho se describen seguidamente como procedimientos A y B respectivamente. La acumulación de calor Goodrich citada en alguna de las siguientes tablas de resultados de ensayo se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en A.S.T.M. (Am. Soc. Testing Materiales) D 623 52 T.

Procedimiento A: Cien partes en peso de un caucho de estireno/butadieno vendido bajo el nombre comercial "Intol 1502" fueron masticadas en un molino de laboratorio de mezcla



y de laminación de caucho de dos rodillos y después fueron compuestas con tres partes en peso de óxido de zinc, 1,5 partes en peso de ácido estearico, 50 partes en peso de un agente de carga de negro de humo vendido bajo el nombre comercial "Philblack 0" y con 10 ó 20 partes en peso de la composición de resina de refuerzo de acuerdo con el presente invento. Al completarse esta operación el producto compuesto fue retirado de los rodillos y se hizo pasar suficiente vapor de agua a través de los rodillos para permitir que la temperatura del compuesto en ulterior molienda se eleve bastante rápidamente hasta aproximadamente 90°C o hasta la temperatura del punto de reblandecimiento de bola y anillo de la resina, de ambas la que sea mayor. El compuesto fue vuelto a colocar sobre los rodillos y se continuó la molienda bajo estas condiciones de temperatura elevada durante nuevos 3 minutos para fundir la resina. Al final de este periodo el compuesto y los rodillos fueron dejados enfriarse, y cuando estuvieron fríos se mezclaron en el compuesto 2,0 partes en peso de azufre y 1,1 partes en peso de n-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida (vendida bajo la marca comercial Santocure). El compuesto fue extendido en láminas y dejado reposar durante 6 a 24 horas antes de volver a moler. Después de volver a moler, el compuesto fue dejado reposar en la oscuridad durante 24 horas antes de vulcanizar durante 20 minutos a 153°C en una prensa de platos que no desarrolla menos de 28 kg/cm² sobre los moldes a lo largo de la vulcanización.

Procedimiento B: Este procedimiento fue el mismo que el procedimiento A excepto que la proporción de N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida (Santocure) era de 1 parte en peso, la vulcanización se llevó a cabo durante 35 minutos a 145°C y la



proporción de la composición de refuerzo de acuerdo con el presente invento era de 5,0 partes en peso.

Ejemplo 1.- Preparación de novolaca esterificada modificada con azufre 260 g de formalina (36,1% en peso/volumen de formaldehído), 350 g de 52/53-m-cresol y 2,1 g de ácido oxálico dihidratado (previamente disueltos en 10 ml de agua) fueron cargados en un matraz de un litro y calentados a reflujo. Se continuó el reflujo durante 1 3 /4 horas. Al final de este periodo la presión fue reducida a 16 cm de mercurio y la resina de novolaca fue deshidratada hasta una temperatura final de 150°C. 87 g de ácidos grasos de aceite de tall vendidos bajo el nombre comercial Pamak 4A (Hercules Powder Co.) fueron añadidos a la novolaca a aproximadamente 150°C. La mezcla fue calentada bajo una corriente de nitrógeno a 250°C y se continuó la esterificación a esta temperatura durante 2 horas; durante este periodo algo de agua y de cresol sin reaccionar se separó por destilación. Al final de este esterificación la resina fue enfriada a 160°C y se añadieron 32 g de azufre. La reacción a esta temperatura continuó durante 1 hora; durante este periodo se desprendió solo una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno. A la conclusión del periodo a 160°C el producto de reacción con azufre fue enfriado ligeramente, fue vertido sobre bandejas o cubetas planas y fue dejado enfriar a la temperatura ambiente. El producto enfriado tenía un punto de reblandecimiento de 96°C. Fue convertido en una composición de resina de refuerzo de acuerdo con el presente invento por molienda hasta un polvo fino con 10 partes de hexametileno-tetramina por cada 100 partes de producto. Esta composición es citada en lo que sigue como composición 1.

Se prepararon composiciones de caucho reforzado



utilizando la composición I de acuerdo con el procedimiento A. Además se prepararon composiciones comparativas de caucho no utilizando resina de refuerzo y utilizando un agente de refuerzo de novolaca modificada vendido bajo la marca comercial Cellobond H 831) (marca comercial registrada). La resina de novolaca contenía 7,4 partes en peso de hexametileno tetramina por cada 100 partes de resina. Estas composiciones de caucho fueron ensayadas y los resultados están dados en la Tabla I.

10

TABLA I

Propiedades de cauchos reforzados - Proceso A.

Proporción y tipo de composición de refuerzo	Modulo de 100% (kg/cm ²)	Modulo de 200% (kg/cm ²)	Dureza (° B.S.)
Nada	35,0	91,0	71
10 de Novolaca	35,35	91,0	80
10 de composición I	50,4	117,25	83 1/2
20 de Novolaca	58,8	112,7	89
20 de composición I	71,75	133,0	91 1/2

15

20

La composición de refuerzo del Ejemplo 1 fue ensayada también de acuerdo con el proceso B, y también se prepararon composiciones comparativas no utilizando resina de refuerzo y utilizando el agente de refuerzo de novolaca modificada descrito en el párrafo precedente. Los resultados obtenidos están mostrados en la Tabla II.

25



TABLA II

Propiedades de cauchos reforzados - Proceso B

Proporción y tipo de composición de refuerzo	Modulo de 300% (kg/cm ²)	Dureza (° B.S.)	Acumulación de calor: Goodrich (°C)
5) Nada	140,7	72 1/2	78
5 de Novolaca	155,4	76	72
5 de composición I	170,1	78 1/2	63

10 Ejemplo 2.- Preparación de novolaca insaturada modificada con azufre.

15 150 g de cardanol tecnico (preparado por destilación a partir de líquido de cascara de nuez de anacardo parcialmente refinado 378 g de 52/53 meta-cresol, 300 g de formalina (36,1% en peso/volumen de formaldehido) y 3 g de ácido oxalico dihidratado previamente disueltos en 5 ml de agua fueron cargados en un matraz de 1 litro y calentados a reflujo. Se continuo el reflujo durante 2 1/2 horas. A la conclusión de este periodo la presión fué reducida a 26 cm de mercurio y la resina fué deshidratada hasta una temperatura final de 150°

20 C. La resina de novolaca de cardanol/52-53 m-cresol/formaldehido fue dejada enfriar a 135°C y se añadieron 32 g de azufre. Los reaccionantes fueron recalentados a 160°C y mantenidos dentro del margen de temperaturas de 160-165°C durante 1 hora; durante este periodo solo se desprendió una pequeña cantidad

25 de sulfuro de hidrogeno. Al final de este periodo el producto de reacción con azufre fue enfriado ligeramente, fue vertido en bandejas y fue dejado enfriar a la temperatura ambiente. El producto enfriado tenía un punto de reblandecimiento de 93°C. Fue convertido en una composición de resina de refuerzo de acuerdo con el presente invento moliendolo hasta un

30



polvo fino con 12 1/2 partes de hexametileno tetraamina por cada 100 partes de producto. Este producto es citado en lo que sigue como composición II.

5 Se prepararon composiciones de caucho reforzado de acuerdo con el procedimiento A. Además se prepararon composiciones comparativas de caucho no utilizando resina de refuerzo y utilizando el agente de refuerzo de novolaca modificada citado anteriormente. Estas composiciones de caucho fueron ensayadas y los resultados están dados en la Tabla III.

10

TABLA III

Propiedades de cauchos reforzados - Procedimiento A

Proporción y de composición de refuerzo	Modulo de 100% kg/cm ²	Modulo de 200% kg/cm ²	Dureza (º B.S.)
15 Nada	28,7	86,8	73
10 de Novolaca	37,5	96,6	82
10 de composición II	54,6	131,6	84
20 de Novolaca	59,5	124,95	88 1/2
20 de composición II	79,45	149,1	91 1/2

20

La composición de refuerzo del Ejemplo 2 fue ensayada también de acuerdo con el Procedimiento B, y también se prepararon composiciones comparativas no utilizando resinas de refuerzo y utilizando el agente de refuerzo de novolaca modificada descrito anteriormente. Los resultados obtenidos están mostrados en la Tabla IV.

25



TABLA IV

Propiedades de cauchos reforzados- Procedimiento B

Proporción y tipo de composición de refuerzo	Modulo de 300% (kg/cm2)	Dureza (º B.S.)	Acumulación de calor Gouodrich (ºC)
----------------------------------------------	-------------------------	-----------------	-------------------------------------

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 28 de agosto de 1.965 nº 37094/65 prov., se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

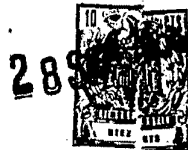
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

1.- Mejoras en la preparación de composiciones de refuerzo del caucho que comprenden un dador de formaldehído y el producto de reacción de una resina fenolica etilenicamente insaturada y azufre o cloruro de azufre, estando caracterizada dicha resina fenolina por el hecho de que cuando es mezclada con el dador de formaldehído es capaz de reaccionar para producir un producto termoendurecido.

2.- Mejoras según la reivindicación 1 en las cuales la resina fenolica es una resina de novolaca que contiene dobles enlaces etilenicamente insaturados en su estructura molecular.

3.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales la resina de novolaca se obtiene esterificando o eterificando una resina de novolaca convencional con un agente esterificador o eterificador que contiene insaturación etilénica.

4.- Mejoras según la reivindicación 2, en las cuales la resina de novolaca se obtiene condensando un fenol que



tiene una cadena lateral etilenicamente insaturada con un aldehído bajo condiciones de reacción productoras de novolaca.

5 5.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que la resina fenólica etilenicamente insaturada tiene un punto de reblandecimiento de bola y anillo dentro del margen de 80 a 105°C.

10 6.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el producto de reacción contiene de 0,25 a 2,75 átomos-gramo de azufre combinado por equivalente gramo de doble enlace de resina fenólica etilenicamente insaturada.

15 7.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que se obtiene el producto de reacción calentando una resina fenólica etilenicamente insaturada con azufre a una temperatura dentro del margen de 120 a 160°C.

8.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el dador de formaldehído es un compuesto sólido.

20 9.- Mejoras según la reivindicación 8 en que el dador de formaldehído es hexametileno tetraamina.

10.- Mejoras según la reivindicación 9 en que la hexametileno tetraamina está presente en una cantidad de 6% a 15% en peso del producto de reacción.

25 11.- Mejoras en la preparación de mezclas de caucho vulcanizables, caracterizadas por comprender un caucho, un sistema vulcanizador y la composición de refuerzo del caucho reivindicada en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones.

30 12.- Mejoras según la reivindicación 11 en que la



proporción en peso de composición de refuerzo es de 1 a 30 partes por cada 100 partes de caucho.

13.- Mejoras según las reivindicaciones 11 ó 12 en que el caucho es un caucho de estireno/butadieno.

5. 14.- Mejoras en la preparación de composiciones de refuerzo del caucho.

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

10 Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SEP. 1900

F.A.

Alberto de Lizasoain
Por Madrid