

383693

-5

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Docket F-4562-2

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE CAUCHO VULCANIZABLES.

Solicitante:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD., entidad japonesa, residente en 15 5-Chome, Kitahama Higashi-Ku, Osaka, Japon.

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones co-vulcanizables que comprenden una mezcla de caucho EPDM y un caucho altamente insaturado. Más particularmente, la invención se relaciona con dichas mezclas co-vulcanizables de cauchos que contienen, co-

383693-5



mo acelerador, un compuesto que exhibe solamente una diferencia bastante pequeña en solubilidad en cada uno de los cauchos.

- Ciertos defectos de los cauchos áltamente insaturados (tal como caucho natural, caucho de estireno-butadieno y caucho de polibutadieno), tal como una falta de resistencia al ozono, resistencia a la intemperie y resistencia al calor, pueden ser compensados por la adición de caucho EPDM, el cual posee unas excelentes propiedades a estos respectos.
5. Desafortunadamente la resistencia mecánica de la mezcla de caucho, tras la vulcalización, no alcanza la media aritmética de las resistencias mecánicas de los cauchos componentes. Esto constituye un serie inconveniente en las aplicaciones prácticas! El hecho de que la resistencia mecánica alcance el mínimo cuando la relación de EPDM y caucho áltamente insaturado esté en la proximidad de 75/25 significa que como una materia práctica solo puede mezclarse una pequeña cantidad de EPDM, con lo cual se hace muy difícil, por ejemplo, mejorar la pegajosidad, adhesión y elaborabilidad del EPDM por adición de una pequeña cantidad de un caucho áltamente insaturado al EPDM. Por consiguiente, una medida urgente a tomar es la provisión de mezclas de caucho EPDM y un caucho áltamente insaturado con el fin de que la resistencia mecánica de la mezcla sea proporcional a la media aritmética de las resistencias mecánicas de los cauchos componentes de la mezcla, en todas las relaciones de mezcla.
10. 15. 20. 25.

La presente invención se ha desarrollado con un estudio detallado de cada uno de los factores que gobiernan la co-vulcanización de las mezclas de EPDM y un caucho áltamente insaturado al objeto de salvar este problema. Como resulta-

30.



do, se ha conseguido un nuevo conocimiento y desarrollo de las técnicas de esta invención que permiten la co-vulcanización de las mezclas en una forma fácilmente alcanzable.

Con mezclas de EPDM y un caucho altamente insaturado combinados para una vulcanización con azufre, la dificultad en la consecución de la co-vulcanización de las mezclas ha sido desarrollada como surgiendo principalmente de la considerable diferencia en las velocidades de vulcanización de EPDM y un caucho altamente insaturado. Es decir, como la velocidad de vulcanización del primero es extremadamente lenta, comparada con la del último, la vulcanización no es uniforme entre las diferentes fases de caucho de la mezcla de caucho vulcanizada de EPDM y un caucho altamente insaturado, y la reticulación entre las diferentes fases de caucho no es suficiente, con lo cual la reducción de la resistencia a la rotura de la mezcla de caucho vulcanizada llega a ser de una gran extensión.

Actualmente, con una mezcla de EPDM y caucho de estireno-butadieno, el empleo de peróxidos orgánicos como agentes de vulcanización conduce a un caucho vulcanizado cuya resistencia mecánica puede ser proporcional a la media aritmética de las resistencias mecánicas de los cauchos componentes de la mezcla, e incluso si los agentes de vulcanización son compuestos de azufre, un incremento del grado de insaturación del EPDM a mezclarse con el caucho de estireno-butadieno se traduce en una mejora de la resistencia mecánica. Por consiguiente, esto se puede considerar como una condición necesaria extremadamente importante para incrementar considerablemente la velocidad de vulcanización del EPDM. Sin embargo si se comparan algunas mezclas de caucho para la vulcanización

383693



- con azufre, por ejemplo, caucho de EPDM/estireno-butadieno y caucho de EPDM/butilo, se ha encontrado que la resistencia a la tracción del último es proporcional a la media aritmética de la de los componentes, pero esto no es cierto con el primero, aunque la diferencia de las velocidades de vulcanización puede ser extremadamente grande con el último, dependiendo de la combinación de cauchos a mezclar. Este hecho indica que existen importantes factores que gobiernan la co-vulcanización de mezclas de caucho EPDM, en adición a la diferencia en las velocidades de vulcanización de los cauchos componentes.

- La Entidad solicitante ha medido sistemáticamente las solubilidades de varios aceleradores, incluyendo a los aceleradores de la vulcanización comercialmente disponibles, en EPDM y varios cauchos, y ha estudiado las relaciones entre la solubilidad y la co-vulcanizabilidad de varias mezclas de EPDM a las cuales fueron añadidos los aceleradores de la vulcanización usados en la medición. Como resultado; se ha encontrado, sorprendentemente, que existe una interrelación entre la solubilidad y la co-vulcanizabilidad.
- Primeramente, se ha encontrado que un acelerador de la vulcanización exhibe una solubilidad considerablemente diferente en cada uno de los cauchos, y, por consiguiente, el acelerador de la vulcanización está distribuido en diferente concentración en cada fase de caucho de la mezcla. Incluso si se mezcla un acelerador de la vulcanización con cada caucho en idéntica concentración, antes de proceder a la mezcla de los cauchos, el acelerador de la vulcanización se mueve fácilmente alrededor en la mezcla debido a la difusión de moléculas, siendo redistribuido finalmente de acuerdo con la relación de



- las solubilidades. En segundo lugar, puesto que la diferencia en la solubilidad varía grandemente en función del tipo de acelerador de la vulcanización, un acelerador de la vulcanización que posee solubilidades que se parecen más estrechamente a las del EPDM y un caucho altamente insaturado que se ha de mezclar con el primero, conduce a una mejor co-vulcanización de la mezcla del EPDM y el caucho altamente insaturado. Finalmente, se ha descubierto que el reemplazamiento de grupos metilo, ciclohexilo, etc, de monosulfuro tetrametil-
5. tiurámico y N-ciclohexil-benzotiazilsulfenamida por grupos
10. alquilo de mayor número de átomos de carbono, conduce a que las solubilidades de los aceleradores de la vulcanización del EPDM y un caucho altamente insaturado sean más próximas entre sí, y que el empleo de los citados aceleradores de la vulcanización
15. conduce a una mejora considerable de la co-vulcanización de las mezclas de EPDM y un caucho altamente insaturado.

- De acuerdo con el estudio de la presente invención, la mayor parte de los aceleradores de la vulcanización convencionales, comercialmente disponibles, incluyendo
20. a los que mejoran ligeramente la co-vulcanizabilidad, tales como N-ciclohexilbenzotiazilsulfenamida y N-oxidietilbenzotiazilsulfenamida, exhiben solubilidades en cauchos altamente insaturados de varias veces más alta que en EPDM. Especialmente, con aceleradores de vulcanización de los grupos
25. tiurámicos y ditionatos, las solubilidades en cauchos altamente insaturados llegan a ser más de 10 veces tan grandes como las de en EPDM, y aquellos aceleradores de la vulcanización se disuelven muy fácilmente en cauchos altamente insaturados. En adición, se ha encontrado que la co-vulcanizabilidad de
30. una mezcla de EPDM y un caucho altamente insaturado a la cual

383693

- 5

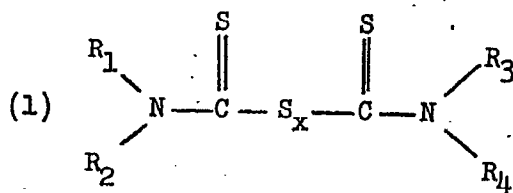


- se añade un acelerador de la vulcanización del grupo tiurámico o ditionato, es considerablemente inferior a la del mismo caucho al cual se añade un acelerador de la vulcanización del grupo sulfenamida. Aunque la N-ciclohexilbenzotiazilsulfenamida y la N-oxidietilenbenzotiazilsulfenamida son aceleradores de la vulcanización que muestran una diferencia muy pequeña en solubilidades en EPDM y un caucho altamente insaturado, y las mezclas de caucho de EPDM y un caucho altamente insaturado a las cuales se añaden los citados aceleradores de la vulcanización, exhiben un efecto de co-vulcanización claramente mejorado comparado con las mismas mezclas a las cuales se añaden otros aceleradores de la vulcanización comercialmente disponibles, esto no es suficiente y con algunas relaciones de mezcla es completamente impracticable.
15. Tal como se indica en el estudio detallado de los inventores, el éxito o fracaso de la co-vulcanización de una mezcla de EPDM y un caucho altamente insaturado con agentes de vulcanización de azufre, depende de las solubilidades de un acelerador de la vulcanización (a ser mezclado con la mezcla) en el EPDM y el caucho altamente insaturado.
20. Esto es, la condición necesaria más importante para la co-vulcanizabilidad consiste en que las solubilidades del acelerador de la vulcanización en ambos cauchos deberán ser tan próximas como sea posible entre sí. Sin embargo, los aceleradores de la vulcanización, comercialmente disponibles, no satisfacen necesariamente esta condición primordial. Por los presentes inventores, se ha encontrado un grupo de aceleradores de la vulcanización que satisfacen la condición necesaria, y este grupo muestra un efecto de co-vulcanización superior cuando se mezcla con una mezcla de EPDM y un caucho altamente insaturado.



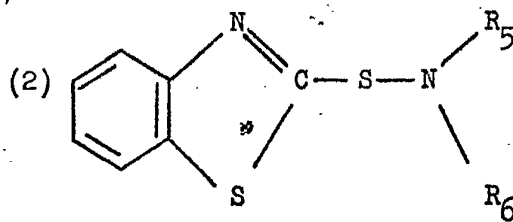
turado.

Los aceleradores de la vulcanización a utilizar en la presente invención son productos químicos que tienen la fórmula general (1) o (2) o mezclas de los mismos. La relación de mezcla puede ser elegida adecuadamente en función de las propiedades deseadas de un caucho vulcanizado.



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , que son iguales o diferentes, representan grupos alquilo que tienen conjuntamente un total de al menos 20, con preferencia 24 átomos de carbono; con frecuencia, por lo menos uno de los radicales R tiene de 12 a 18 átomos de carbono; preferiblemente todos los radicales R tienen de 12 a 18 átomos de carbono; x representa un entero de 1 a 4

15.





en la que R_5 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (normalmente con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo ciclohexilo, y R_6 es un grupo alquilo de 12 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono.

5.

Todos los aceleradores de la vulcanización de esta invención tienen solubilidades similares al EPDM y un caucho altamente insaturado y la solubilidad en un caucho altamente insaturado es inferior a tres veces aproximadamente que en EPDM (preferiblemente inferior a 2 veces).

10.

Por consiguiente, cuando los citados aceleradores de la vulcanización se mezclan con una mezcla de EPDM y un caucho altamente insaturado, los mismos se disolverán o dispersarán uniformemente. Por el término solubilidad se quiere dar a entender en la presente memoria la solubilidad de

15.

saturación de un acelerador de la vulcanización en un disolvente que tiene el mismo parámetro de solubilidad como el EPDM o un caucho altamente insaturado. El metilciclohexano y el tetracloruro de carbono pueden utilizarse como disolventes equivalentes para EPDM y SBR respectivamente. El valor obtenido dividiendo la solubilidad en tetracloruro de carbono por la solubilidad en metilciclohexano se denomina como la relación de solubilidad.

20.

25.

El número de átomos de carbono en los sustituyentes de los aceleradores de la vulcanización es muy importante debido a las siguientes razones. Por un lado, un número elevado de átomos de carbono en los grupos alquilo conduce a un incremento en la afinidad con respecto al EPDM, consecuentemente un incremento en la solubilidad. Por otro lado un incremento del número de átomos de carbono se traduce en un incremento del peso molecular por radical y, por con-

30.



siguiente, deberá ser utilizada una gran cantidad del producto químico, con lo cual se incrementa el costo.

Por otro lado, si el número de átomos de carbono es pequeño, la relación de solubilidad se hace grande, conduciendo a la degradación de las propiedades de la mezcla vulcanizada. Por consiguiente, el número de átomos de carbono en los sustituyentes alquilo de los aceleradores de vulcanización deberá ser preferentemente de 12 a 18 para los aceleradores que tienen las fórmulas generales (1) y (2).

10. Los EPDM que pueden ser empleados en esta invención son terpolímeros consistentes en etileno, propileno, y un dieno no conjugado. La gama de la relación de etileno/propileno es de 20/80 a 80/20, en peso, mientras que el contenido en dieno no conjugado oscila del 2 al 20 % en peso. Ejemplos de los dienos no conjugados son: 1,4-hexadieno, dicitopentadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno y 4,7,8,9-tetrahidroindeno.

Ejemplos de cauchos altamente insaturados que pueden ser empleados en la presente invención, son los cauchos naturales convencionales, comercialmente disponibles, poliisopreno, caucho, caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-acrilonitrilo, caucho de polibutadieno, caucho de policloropreno, etc. Estos cauchos pueden utilizarse solos o en una combinación para mezclarse con el EPDM. Ellos son polímeros diolefínicos conjugados, tanto homopolímeros como copolímeros con hasta un 50 % de un monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado (por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, vinilpiridina, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, etc). Las mezclas a utilizar en esta invención deberán tener las siguientes composiciones al objeto de obtener

383693

- 10 -



ner resultados efectivos: EPDM, 85 a 25 % en peso y caucho áltamente insaturado 15 a 75 % en peso.

5. No existe ninguna restricción especial a que otros ingredientes diferentes al acelerador puedan ser combinados, tales como azufre, agentes auxiliares y cargas de refuerzo. Si se desea, pueden también mezclarse plastificantes agentes ignífugos, pigmentos, etc.

10. Pueden emplearse las calandras de mezclado y mezcladores ordinarios para la preparación de las composiciones de caucho de esta invención. Las composiciones pueden mezclarse y combinarse mediante métodos ordinarios de mezclado y bajo condiciones ordinarias de mezclado. Los productos de caucho co-vulcanizados obtenidos a partir de las composiciones de caucho de la presente invención, son útiles en varios campos; tales como automóviles, partes de vehículos, partes industriales, partes eléctricas y materiales de construcción, debido a sus excelentes propiedades mecánicas así como a sus excelentes resistencias al ozono, a la intemperie, al calor, a los productos químicos, y excelentes propiedades eléctricas.
15. Especialmente, las composiciones de caucho de la presente invención serán muy útiles para el desarrollo de la aplicación de cauchos co-vulcanizados que contienen EPDM en una cantidad superior al 40. % en peso. Las paredes laterales blancas o tiras de cubierta para neumáticos, fabricadas de la composición de la invención, son resistentes al ozono y exhiben una buena adhesión a una carcasa de neumático fabricada de caucho áltamente insaturado.
- 20.
- 25.

30. A continuación, y con referencia a los ejemplos, la presente invención se explica más detalladamente, sin que por ello sea limitada a dichos ejemplos.



EJEMPLO 1
=====

Se preparan dos clases de mezclas tal como se indica en la siguiente tabla. Ambas mezclas se mezclan entre sí en una relación en peso arbitraria. La relación en peso (mezcla de mezcla EPDM/SBR) la denominamos como relación de mezclado. El EPDM puede ser el terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno conteniendo 43 % en peso de propileno, índice de yodo 20.

	<u>Mezcla EPDM</u>	<u>Mezcla SBR</u>
10. EPDM producido por U.S. Uniroyal	100 partes	
SBR producido por Nippon Synthetic Rubber Co. JSR 1500		100 partes
Negro HAF	50 partes	50 partes
Aceite de proceso	15 partes	15 partes
Blanco zinc	5 partes	5 partes
15. Acido esteárico	1 parte	1 parte
Azufre	1,5 partes	1,5 partes
Acelerador de la vulcanización	0,0076 moles	0,0076 moles

Se prepararon una mezcla EPDM y una mezcla SBR a una de las cuales se añadió disulfuro tetralauriltiurámico (un acelerador de la vulcanización del grupo tiurámico), que tenía la siguiente fórmula estructural. Ambas mezclas se mezclaron con varias relaciones en peso.



La resistencia a la tracción de las mezclas de caucho vulcanizadas en las cuales se incorporó el acelerador de la vulcanización de solubilidad mejorada, es muy grande, lo que indica claramente la mejora obtenida.

5.

EJEMPLO 2
=====

Se utilizaron los siguientes tipos de EPDM que contienen un tercer componente y se llevaron a cabo las mismas operaciones y ensayo. Las siguientes tablas muestran los resultados.

10.

El mezclado y vulcanización del EPDM producido por U.S. Uniroyal (relación en peso de etileno/propileno 65/35, 5 % en peso de dicitopentadieno) y JSR 1500, SBR producido por Nippon Synthetic Rubber Co., Ltd.

15.

<u>Relación de mezcla</u>	<u>Resistencia a la tracción (kg/cm²)</u>					
	<u>100/0</u>	<u>75/25</u>	<u>50/50</u>	<u>25/75</u>	<u>0/100</u>	
<u>Acelerador:</u>						
<u>Relación de solubilidad</u>						
Disulfuro tetralauril-tiurámico	2	196	97	123	167	202
TS (control)	57	201	35	77	126	166
20. TBT (control)	-	210	45	88	147	185

Mezclado y vulcanización de Nordel 1040, EPDM producido por U.S. du Pont Co. (el tercer componente es 1,4-hexadieno) y JSR 1500, SBR producido por Nippon Synthetic Rubber Co., Ltd.

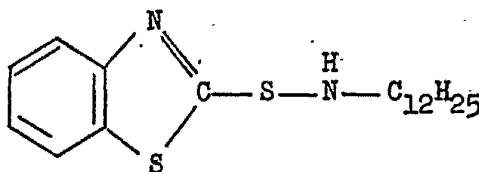
- 14 383693 - 5



		<u>Resistencia a la tracción (kg/cm²)</u>				
<u>Relación de mezcla</u>		<u>100/0</u>	<u>75/25</u>	<u>50/50</u>	<u>25/75</u>	<u>0/100</u>
<u>Acelerador:</u>	<u>Relación de solubilidad</u>					
Disulfuro tetralaúril-tiurámico.	2	191	110	131	170	202
TS (control)	57	198	37	75	130	166
TBT (control)	-	195	56	90	150	185

EJEMPLO 3
=====

Se mezcló la N-laurilbenzotiazilsulfenamida que tenía la siguiente fórmula estructural, efectuándose a continuación las mismas operaciones y ensayo del ejemplo 1. La resistencia a la tracción de las mezclas después de la vulcanización se muestra en la siguiente tabla



		<u>Resistencia a la tracción (kg/cm²)</u>				
<u>Relación de mezcla</u>		<u>100/0</u>	<u>75/25</u>	<u>50/50</u>	<u>25/75</u>	<u>0/100</u>
<u>Acelerador:</u>	<u>Relación de solubilidad</u>					
Acelerador usado en este ejemplo.	menos de 2	195	184	186	190	210
CZ(control)	más de 4	198	123	124	175	228



La comparación con N-ciclohexilbenzotiazil-sulfenamida (CZ) que se sabe es muy adecuada para la vulcanización de una mezcla muestra que el acelerador de la vulcanización de esta invención posee una propiedad superior.

5. Pueden repetirse los anteriores ejemplos, usando aceleradores tales como disulfuro N,N'-isopropil-N,N'-octiltiurámico, monosulfuro tetraesteariltiurámico, trisulfuro N,N'-isopropil-N,N'-dodeciltiurámico, tetrasulfuro N,N'-isopropil-N-dodecil-N'-octadeciltiurámico, mono-, tri-, o tetrasulfuro tetralauriltiurámico, disulfuro tetrapentiltiurámico, N-metil-N-dodecilbenzotiazilsulfenamida, N-dodecilbenzotiazilfulfenamidá, N-ciclohexil-N-hexadecilbenzotiazilsulfenamida, N-hexil-N-octadecilbenzotiazilsulfenamida, N-isopropil-N-dodecilbenzotiazilsulfenamida, etc. Los aceleradores de fórmulas (1) y (2)
- 10.
15. son nuevos productos químicos.

Los ejemplos de preparaciones de los productos químicos son los siguientes:

- N-dodecil-N-isopropil-2-benzotiazol-sulfenamida. A una suspensión de 68 g de disulfuro de benzotiazolo en
20. 500 ml de dicloruro de etileno, se añadieron 14,2 g de cloro. La solución resultante se añadió a una solución de 90,8 g de N-isopropil-N-dodecilamina y 40,4 g de trietilamina en 450 ml de dicloruro de etileno, a 20 - 25°C, en un periodo de una hora. La mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos en cuyo tiempo el
25. hidrocloreuro de la amina se separó por filtración. La solución se concentró separando el disolvente a vacío y separando sólido adicional mediante filtración. El producto se obtuvo como un aceite marrón mediante evaporación del restante disolvente.

303693⁻⁵



Análisis.- Calculado para $C_{22}H_{36}N_2S_2$:

N, 7,14; S, 16,33

Encontrado:

N, 6,70; S, 16,26

5. Disulfuro de N,N'-di-n-dodecil-N,N'-diisopropiltiurámico,

Una solución de 8 g de hidróxido sódico en 150 ml de agua se añadió a una solución de 45,4 g de N-isopropil-N-dodecilamina en 100 ml de etanol. A la mezcla agitada se añadió, gota a gota, 16 g de disulfuro de carbono. Se separó un sólido; para facilitar la agitación se añadieron 50 ml de etanol. A esta suspensión, a temperatura ambiente, se añadió una solución preparada a partir de 10 g de ácido sulfúrico concentrado, 11,8 g de peróxido de hidrógeno al 30 % y hielo. La adición se efectuó en un periodo de media hora con enfriamiento. El sólido cambió a un aceite espeso amarillo. Después de agitar durante media hora, se añadieron 100 ml de agua y el aceite se extractó en hexano. El hexano se separó en vacío para dar 60,6 g de aceite el cual solidificó al enfriarlo. El sólido se recristalizó en etanol para obtener 30 g de un producto cristalino incoloro que fundía a 40 - 41°C.

Análisis.- Calculado para $C_{32}H_{64}N_2S_4$:

N, 4,63; S, 21,19; C, 63,58; H, 10,60

Encontrado:

25. N, 4,84; S, 21,66; C, 64,05; H, 10,80;



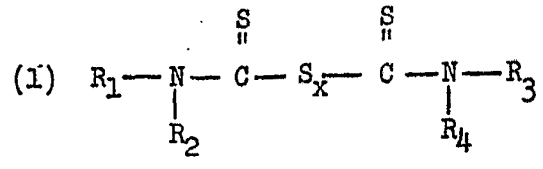
N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

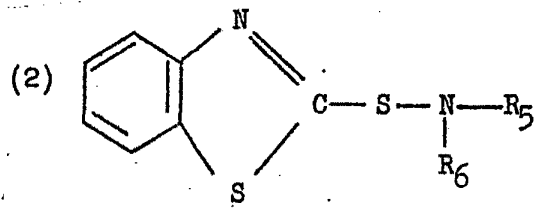
5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Ja-
pón Ser. Nº 44-73448 de 16 de septiembre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
10. nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COM-
POSICIONES DE CAUCHO VULCANIZABLES, caracterizándose por lo si-
guiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de caucho vulcanizables, caracterizado porque comprende mezclar 85 a 25 % en peso de un terpolímero de etileno, propileno y un dieno no conjugado, con una relación en peso de etileno/propileno de 20/80 a 80/20 y un contenido en dieno no con-
20. jugado de 2 a 20 % en peso; con 75 a 15 % en peso de un caucho áltamente insaturado consistente en un polímero que contiene por lo menos 50 % en peso de una diolefina conjugada; conteniendo la mezcla anterior azufre como un agente de vulcanización; y con un acelerador de la vulcanización por azufre elegido del
25. grupo consistente en las siguientes fórmulas:

383693



en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 son grupos alquilo de 12 a 18 átomos de carbono y x es un entero de 1 a 4, y



5. en la que R_5 es hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo ciclohexilo y R_6 es un grupo alquilo con 12 a 18 átomos de carbono.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno no conjugado es 5-estilideno-2-norborneno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno no conjugado es dicitlopentadieno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dieno no conjugado es 1,4-hexadieno.

10.



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como acelerador se mezcla el disulfuro tetralauriltiurámico,

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como acelerador se mezcla N-laurilbenzotiazilsulfenamida.

7.- Procedimiento para la obtención de composiciones de caucho vulcanizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

J. GOMEZ ACEBO Y CAÑA
Firmado: F. Hernández Ruiz

5 NOV 1970