

P.- 57.531
File GT-751-F

42 6734

Int. Cl. C09j

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

establecida en One General Street, Akron, Ohio 44329,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE ADHERIR UN ELEMENTO DE REFUERZO DE
POLIAMIDA A UN COMPUESTO DE CAUCHO"

(Clase Internacional C09j)

1-6-74.

12



OBJETOS

Un objeto de la invención es proporcionar un baño de inmersión acuoso de una sola etapa, útil para proveer un adhesivo para unir elementos de refuerzo de poliamida a compuestos de caucho, por ejemplo, para unir cuerdas de nilón para cubiertas de neumáticos a caucho, para formar capas de armazón y de cinturones de refuerzo para fabricar cubiertas de neumáticos. Otro objeto es proporcionar elementos de refuerzo de poliamida, por ejemplo, tales como los usados en las capas de los cinturones de refuerzo y en la armazón de cubiertas de neumáticos, con una pequeña cantidad de un adhesivo, de tal modo que los elementos que contienen adhesivo pueden ser unidos seguidamente a caucho al curar y se caracterizan por exhibir un alto grado de adherencia. Otro objeto es proporcionar un método para unir fibras, cuerdas etc, de poliamida, en particular de poliamidas aromáticas, a compuestos de caucho usando un baño único, y el producto de dicho método. Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes para los expertos en la técnica de la descripción detallada y de los ejemplos de trabajo que figuran a continuación.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Según la presente invención se ha descu-

25
1-6-74.



bierto que una composición que comprende esencialmente una dispersión alcalina acuosa, por lo general de 100 partes en peso de un copolímero de vinil-piridina con propiedades como el caucho, de 2 a 28 partes en peso

5 aproximadamente de trimetilol-fenol, de 0,5 a 24 partes en peso aproximadamente de un compuesto de resorcina soluble en agua seleccionado del grupo que consta de resorcina o un compuesto de resorcina-formaldehído no endurecible por calor, soluble en agua y termoplástico

10 (una novolaca o resina novolaca, fusible), de 0 a 3 partes en peso aproximadamente, de un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consta de NH_3 y NaOH , y de 170 a 1100 partes en peso aproximadamente de agua, es muy útil como sustancia de tratamiento, inmersión o de

15 recubrimiento para usar en unir elementos de refuerzo de poliamida a compuestos de caucho. Se añade a la dispersión (o a uno o más de los ingredientes de la dispersión antes de mezclarles) suficiente compuesto alcalino tal como NH_3 acuoso o NaOH , para obtener el pH deseado, evitar la coagulación del látex y proporcionar

20 estabilización. Esto variará con la acidez de la resorcina o la novolaca y el pH del látex, todo lo cual puede variar de tanda a tanda. Dado que la cantidad de cada compuesto puede variar, la cantidad de compuesto alcalino requerido puede variar también. Después de secar

25

1-6-74.



5 el adhesivo sobre el elemento de poliamida para elimi-
nar el agua y curar por calor o fijar por calor el ad-
hesivo sobre el elemento, el elemento que contiene ad-
hesivo puede combinarse o calandrarse entonces con un
compuesto de caucho curable y curarse el conjunto que re-
sulta, habitualmente en un molde, para proporcionar un
estratificado que muestra grados de adherencia elevados.
Este baño es muy eficaz para fibras tales como Fiber B.
Los baños convencionales para fibras de poliamida o ni-
lón no proporcionan grados de adherencia tan elevados
10 como los baños de la presente invención, en particular
en lo que respecta a la Fiber B.

15 Además, el método presente lleva consigo
sólo una etapa de inmersión y el procedimiento o método
puede ser variado para proporcionar la absorción o con-
tenido de sólidos deseados sobre la cuerda, variando la
concentración del baño o la velocidad de la cuerda a
través de dicho baño, para proporcionar la cantidad ne-
cesaria para desarrollar la unión al adhesivo requeri-
20 da. Así pues, aun cuando la cuerda puede hacerse atrave-
sar baños sucesivos de cantidades iguales o variables
de los productos anteriores para obtener la acumula-
ción necesaria, esto es innecesario ya que pueden con-
seguirse resultados satisfactorios en un baño. Baños
25 anteriores o posteriores de otras composiciones adhesi-
1-6-74.



vas son innecesarios cuando se usa el presente baño adhesivo acuoso.

DISCUSION DE DETALLES Y REALIZACIONES PREFERIDAS

5 El elemento de refuerzo de poliamida o ni
lón de la presente invención, puede estar en forma de
monofilamento, fibras, hilo, haz de filamentos, hilo re
torcido, cordón o tejido. La poliamida puede ser una po
10 liamida aromática, una poliamida alifática o una polia-
mida que contiene tanto unidades alifáticas como aromá-
ticas. Estas amidas polímeras de cadena larga son capa-
ces de ser configuradas en filamentos y tienen grupos
amido recurrentes como parte integral de la cadena polí
mera principal. El ingrediente de poliamida puede ser
un homopolímero, un copolímero de bloques o al azar, o
15 una mezcla de dos o más de tales polímeros. La poliami-
da tendrá, habitualmente, regiones cristalina y amorfa.
Pueden encontrarse presentes en pequeñas cantidades en
estos polímeros, grupos diferentes del grupo amido, res
pectivamente, incluyendo tales grupos: carbonato, urea,
20 uretano, éter, cetona, imidazol, oxazol y otros restos
que contienen oxígeno.

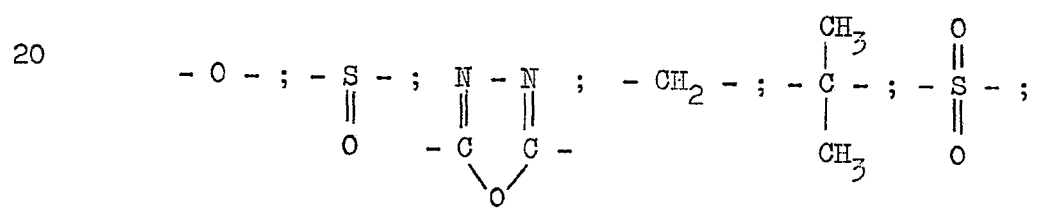
En general estas poliamidas de peso mole-
cular alto se obtienen haciendo reaccionar poliaminas,
tales como las alfa,omega-diaminas, semejantes a la
25 1,6-hexametilendiamina, la 1,5-pentametilendiamina y
1-6-74.

12 JUN 1964



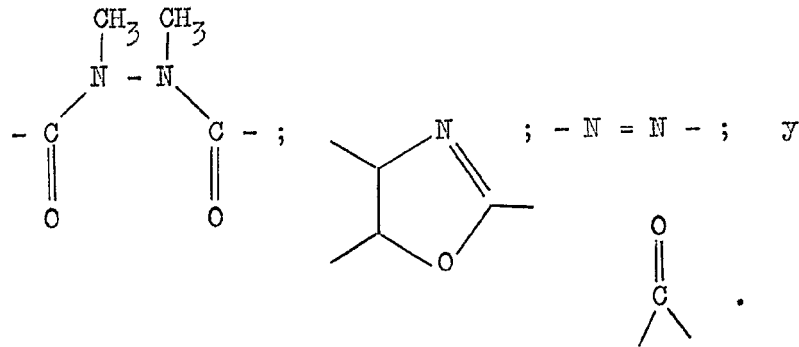
la 1,8-octametilendiamina, con ácidos policarboxílicos, tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido ftálico, ácido cloroftálico y semejantes. Las poliamidas pueden ser preparadas también por polimerización de ácidos aminocarboxílicos, tales como el ácido aminocaproico. Pueden usarse también poliamidas de caprolactama y ácido p-aminobenzoico.

Las poliamidas aromáticas de peso molecular alto se obtienen por condensación de metafenilenodiaminas con ácido isoftálico o parafenilenodiaminas con ácidos tereftálicos ó m, p, u o-benzamidas o mezclas de las aminas isómeras anteriores con ácidos isómeros. También es posible fabricar poliamidas usando los isómeros antes mencionados con sustituyentes en los grupos fenilo, halógeno (-Cl), alcohilo (CH₃-), etc, o usar ácidos bifenílicos con diaminas o diaminas aromáticas y/o diácidos en los que los núcleos aromáticos están separados por:



25
1-6-74.

5



10

En lugar de grupos fenileno, los polímeros pueden contener parcial o totalmente anillos heterocíclicos.

15

Son ejemplos de tales productos polihexametileno adipamida, copolímeros de metafenilendiamina y ácido o cloruro de ácido tereftálico o isoftálico, poli[bis-(4-amino-ciclohexil)metanododecamida], poliparafenilentereftalamida procedente de fenilendiamina y cloruro de tereftaloilo, polihexametilentereftalamida, poli-m, o p-benzamida y semejantes. Son ejemplos de poliamidas alifáticas que se encuentran disponibles en el comercio el nilón 6 y el nilón 66. Son ejemplos de poliamidas aromáticas "Nomex" y "Fiber B" (las "aromidas" o "aramidas").

20

25

Se prefieren las poliamidas aromáticas sintéticas de cadena larga en que por lo menos 85% de las uniones amídicas están enlazadas directamente a anillos aromáticos, que son muy cristalinas y que tienen un módulo (gramos/denier) de 350 aproximadamente, por lo me

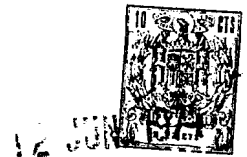
1-6-74.



nos.

Las poliamidas y métodos de fabricación de las mismas son bien conocidos como indican las Patentes de Estados Unidos Nos. 2.071.250; 2.071.253; 5 2.130.948; 2.241.321; 3.006.899; 3.094.511; 3.225.011; 3.232.910; 3.308.007; 3.464.878; 3.536.651; 3.629.053; 3.632.548; 3.660.361; y 3.673.143; la Patente Belga No. 726.050; la Patente Francesa No. 1.526.745; la Patente Británica No. 1.259.788; "Mechanics of Pneumatic Tires", 10 Clark, National Bureau of Standards, Monografía 122, Departamento de Comercio de Estados Unidos, publicada el 22 de Noviembre de 1971, páginas 225 a 238; y "Rubber World", Abril, 1972, página 56. Más información sobre poliamidas, en especial las que se usan para fabricar 15 fibras, puede ser encontrada en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience Publishers división de John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1969, Volumen 10, páginas 347 a 460 y, más particularmente en lo que respecta a fibras de alto módulo, en "Chem Tech", 20 Preston, Noviembre, 1971, páginas 664 a 671; "American Chem. Soc. Polym. Prepr.," Bach y otros, 11(1), 334(1970); "Journal of Polymer Science", Frazer y otros, parte A, volumen 2, páginas 1147 a 1169 (1964); y el "Federal Register" Volumen 37, No. 120, Junio 21, páginas 12243 25 y 12244.

1-6-74.



El tipo de látex de caucho usado en el ba
ño de inmersión para cuerdas de cubiertas de neumáticos,
de esta invención, es un látex de un copolímero de una
vinil-piridina y una diolefina conjugada que tiene de 4
5 a 6 átomos de carbono. El látex de caucho es del tipo
descrito en la Patente de Estados Unidos No. 2.561.215
y comprende una dispersión acuosa de un copolímero de
50 a 95 por ciento en peso de una diolefina conjugada
que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, 5 a 40 por cien-
10 to de una vinil-piridina y de 0 a 40 por ciento de un
estireno. Son ejemplos de vinil-piridinas adecuadas
2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina, 2-metil-5-vinil-pi-
ridina y 5-etil-2-vinil-piridina.

Para llevar a la práctica esta invención,
15 se prefiere habitualmente usar un látex de un copolíme-
ro de 60 a 80% en peso, aproximadamente, de 1,3-butadie-
no, de 7 a 32% de estireno y de 5 a 22% de 2-vinil-piri-
dina. Se obtienen resultados excelentes usando un látex
de un terpolímero de 70% en peso, aproximadamente, de
20 1,3-butadieno, 15% de estireno y 15% de 2-vinil-piridi-
na, que posee un contenido total de sólidos de 30 a 50%
en peso, aproximadamente. También pueden ser usadas mez-
clas de látices tales como una mezcla de un látex de un
copolímero de propiedades como el caucho de 1,3-butadie-
25 no/2-vinil-piridina y un látex de un copolímero de pro-

1-6-74.



12

5 propiedades como el caucho de 1,3-butadieno/estireno, o una
mezcla de un látex de un copolímero con propiedades co-
mo el caucho de 1,3-butadieno/estireno/2-vinil-piridina
y un látex de un copolímero con propiedades como el cau-
cho de 1,3-butadieno/estireno, en tanto en cuanto la pro-
10 porción en tanto por ciento en peso de monómeros tota-
les en los copolímeros se encuentre dentro de los inter-
valos anteriormente especificados. El pH de los látices
debe ser similar y los tensioactivos y estabilizadores
15 deben ser compatibles para evitar la coagulación al mez-
clar los látices. Descubrimientos ulteriores de látices
de copolímeros de vinil-piridina con propiedades como
el caucho pueden ser encontrados en las Patentes de Es-
tados Unidos Nos. 2.615.826 y 3.437.122.

15 El trimetilol-fenol se prepara mediante
la reacción de un exceso de formaldehído con fenol usan-
do una cantidad catalítica de base (NaOH) bajo nitróge-
no. El exceso de H_2CO conduce la reacción hasta un con-
tenido elevado de trimetilol-fenol (2,4,6-trimetilol-fe-
20 nol) que es soluble en agua. El aldehído sin reaccionar
puede ser separado mediante ventilación a presión redu-
cida. La base puede ser neutralizada con ácido hasta un
pH de 7 aproximadamente. Al preparar el trimetilol-fe-
nol, después de haber sido añadido al fenol el primer
25 mol de formaldehído, la segunda y tercera adiciones son

1-6-74.



más fáciles.

El compuesto de resorcina es resorcina o una resina novolaca o novolaca de formaldehído-resorcina soluble en agua, termoplástica y no endurecible por calor (sin agente de curado o agente de reticulación), o sus mezclas. Las novolacas se preparan en condiciones ácidas mediante la reacción de resorcina y formaldehído (o un donador de formaldehído tal como el paraformaldehído), para proporcionar compuestos que tienen grupos hidroxí fenólicos reactivos en vez de grupos metilol. La proporción molar de resorcina a formaldehído puede variar dentro de un intervalo considerable proporcionando novolacas útiles en la práctica de la presente invención, aun cuando una proporción molar preferida de resorcina a formaldehído es de 1:0,5 a 2,0 aproximadamente. Estos compuestos y métodos de fabricación de los mismos son bien conocidos en la técnica.

Son ejemplos de compuestos de resorcina que se encuentran disponibles en el comercio, resinas novolaca solubles en agua conocidas como Arofone 779 (Ashland Chemical Co.) que tienen una proporción molar de resorcina a formaldehído de 1/0,62 aproximadamente y una novolaca disponible en el comercio que comprende una mezcla de aproximadamente 15 partes en peso de resorcina, 42,5 partes de dirresorcina-metano (R/F/R) y

1-6-74.



12 J

42,5 partes de una resina novolaca R/F de peso molecular bajo de proporción molar R/F de 3/2 aproximadamente.

5 Dado que el compuesto de resorcina es ácido o se prepara bajo condiciones ácidas, debe ser neutralizado o añadirse una cantidad suficiente de base tal como NH_4OH ó NaOH , para evitar la coagulación del látex cuando el compuesto de resorcina se mezcla con el látex. Aun cuando el látex es alcalino puede ser ne-
10 cesaria todavía suficiente base adicional para evitar tal coagulación o coagulación prematura y la consiguiente incapacidad de usar el baño apropiadamente.

Información sobre la preparación de las novolacas puede ser encontrada en "Encyclopedia de
15 Chemical Technology", Kirk-Othmer, Volumen 15, Segunda Edición, 1968, Interscience Publishers, División de John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, páginas 176 a 208; "Technology of Adhesives", Delmonte, Reinhold
Publishing Corp., Nueva York, 1947, páginas 30 a 31;
20 y "Formaldehyde", Walker, A.C.S. Serie de Monografías, Reinhold Publishing Corp. Nueva York, N.Y., Tercera Edición. 1964, páginas 336 a 339.

Se usa agua en cantidad suficiente para proporcionar la dispersión deseada de las partículas de caucho o látex, para la solución del trimetilol-fenol y
25
1-6-74.



Con objeto de aplicar el adhesivo de látex a las cuerdas de un modo digno de confianza, se hace que las cuerdas atraviesen el baño de inmersión de adhesivo mientras se mantienen bajo una pequeña tensión determinada previamente y se hacen pasar a un horno de secado donde son estiradas y secadas bajo una tensión determinada con anterioridad (aproximadamente $2\frac{2}{3}$ para evitar el alabeo). A medida que las cuerdas salen del horno entran en una zona de enfriamiento donde son enfriadas al aire antes de aflojar la tensión. En cada caso las cuerdas recubiertas con adhesivo que dejan el baño de inmersión se secan en un horno a una temperatura comprendida entre 93 y 260°C durante un período de tiempo comprendido entre 5 y 300 segundos, mientras se encuentra bajo alguna tensión. El secado y/o el curado de la cuerda tratada con adhesivo pueden ser efectuados en uno o más hornos durante tiempos, temperaturas y tensiones diferentes. El tiempo en que la cuerda permanece en el baño de inmersión de adhesivo de una etapa, es de un segundo o así aproximadamente, o por lo menos durante un período de tiempo suficiente para permitir el humedecimiento de la cuerda y la penetración de las fibras de la cuerda.

El ensayo de tracción en H de una cuerda aislada se emplea entonces para determinar la adherencia

1-6-74.

12 JUN.



estática de las cuerdas de fibra sintética recubiertas con adhesivo, secas, a caucho. En cada caso las muestras de ensayo de caucho se preparan partiendo de la misma composición de caucho de tipo normal, usando la receta siguiente:

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Caucho natural	46,64
10	Copolímero de butadieno-estireno con propiedades como el caucho, de 23,5% por término medio de estireno unido (SBR-1500)	38,5
15	Polibutadieno (solución polimerizada BD, aproximadamente 93% 1,4-cis, Raw Mooney ML-4 a 100°C aproximadamente 40-50)	15,0
	Negro de humo, horno de extrusión rápida	45,0
	Sílice hidratada (Hi-Sil 233, Pittsburgh Plate Glass)	15,0
20	Antioxidante BLE-25 (un producto de reacción a temperatura alta de difenilamina y acetona, Naugatuck Chemical Division de Uniroyal)	2,0
25	Aceite de tratamiento (una mezcla de fracciones de petróleo muy aromáticas)	5,0

1-6-74.



12 JUN.

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Oxido de zinc	3,0
	Acido esteárico	1,5
5	Cohedur RL (una mezcla 1:1 de resorci- na y Cohedur A (el éter pentametilico de hexametilol-melamina) que es un lí- quido viscoso incoloro que libera for- maldehido por calentamiento. Naftone, Inc.)	4,7
10	N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (Santocure NS, Monsanto Chemical Co.)	1,2
	Azufre	3,0

En todos los casos las cuerdas que han de ser ensayadas se colocan en posiciones paralelas en un molde para muchos cordones del tipo descrito en el ensayo de adherencia de tracción en H de una cuerda aislada ASTM designado D 2138-67, el molde se llena con caucho sin vulcanizar de la composición anterior, manteniéndose las cuerdas bajo una tensión de 50 gramos cada una, y el caucho se cura 30 minutos a unos 157°C hasta el estado elástico. Cada muestra de ensayo de caucho tiene 6,35 mm de espesor y tiene un empotramien-
to de cuerda de 9,53 mm.

Una vez curado el caucho, la pieza de cau-
cho curada reticulada en caliente se saca del molde, se
1-6-74.

12 JUN



enfria y se cortan de dicha pieza muestras para el ensa
yo en H, estando constituida cada muestra por una sola
cuerda embutida en caucho y teniendo cada extremo embu
tido en el centro de una proyección o empotramiento de
5 caucho que tiene una longitud de 2,5 cm aproximadamente.
Las muestras son envejecidas entonces al menos 16 horas
a temperatura ambiente. La fuerza necesaria para separar
la cuerda del caucho se determina después a temperatura
ambiente o 121°C, usando un ensayador INSTRON provisto
10 de sujeciones para muestras. La fuerza máxima en kilos
requerida para separar la cuerda del caucho es el valor
de la adherencia en H.

Las cuerdas o tejidos recubiertos con el
adhesivo de la presente invención usando el baño de in-
15 mersión de una etapa o único de esta invención pueden
tener de 0,5 a 7% en peso (seco), aproximadamente de só
lidos del baño de inmersión de adhesivo sobre la cuer-
da, basado en el peso de la cuerda y pueden ser usadas
en la fabricación de armazones, cinturones de refuerzo,
20 aletas y zonas de desgaste de cubiertas de neumáticos
radiales, de pliegue diagonal o de pliegues oblicuos y
cinturón de refuerzo, cubiertas de neumáticos para ca-
miones, cubiertas para neumáticos de motocicletas y bi-
cicletas, cubiertas de neumáticos para maquinaria pesa-
25 da y cubiertas de neumáticos de aeroplanos y, asimismo,
1-6-74.



12 JUN.

para hacer correas de transmisión, correas en v, correas transportadoras, mangueras, juntas elásticas, utensilios de caucho, lonas alquitranadas y semejantes.

5 Los ejemplos que siguen servirán para ilustrar la invención con mayor detalle a los expertos en la técnica. En estos ejemplos las partes son partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO I

COMPOSICIONES DE BAÑOS DE INMERSION DE CUERDAS

10	<u>Material</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	Látex de caucho de vinil-piridina (1)	100 g	100 g
	Trimetilol-fenol (2)	5 g	10 g
	Resina de resorcina-formaldehído (3)	5 g	10 g
15	Hidróxido amónico concentrado (28% de NH ₃ en H ₂ O)	10 gotas	10 gotas
	Agua	50 g	50 g

20 Parte del agua se usó para diluir el trimetilol-fenol viscoso y otra parte, después de la adición del hidróxido amónico, se usó para diluir la resina de resorcina-formaldehído. Después de esto se mezclaron las soluciones diluidas con el látex de vinil-piridina.

25 Se sumergieron entonces en los baños anteriores cuerdas para cubiertas de neumáticos de polia
1-6-74.

12 JUN. 1974



mida (4), y se trataron por calor bajo tensión (aproximadamente 2%) a 232°C durante 90 segundos en aire, se estratificaron con mezclas de caucho de tipo normal descritas anteriormente, y se moldeó. El conjunto resultante fue curado durante 30 minutos a 157°C. Después de curar, el conjunto se separó del molde, se enfrió y se ensayó según el ensayo de adherencia en H anteriormente descrito. Se obtuvieron las siguientes adherencias en H para las cuerdas tratadas como se ha descrito anteriormente. Baño A: 28,5 kg y Baño B: 30,3 kg.

Notas:

(1) Dispersión acuosa alcalina (pH 10,5 - 10,7 aproximadamente) de un terpolímero de 70 partes en peso de 1,3-butadieno, 15 partes de estireno y 15 partes de 2-vinil-piridina, 41% en peso de sólidos totales (aproximadamente 38% en peso de sólidos de caucho, el resto tensioactivos, estabilizadores, etc.).

(2) 60% de sólidos totales en H₂O, Union Carbide Bakelite BRL-1031.

(3) 50% de sólidos totales en H₂O, resina novolaca de resorcina-formaldehído soluble en agua, previamente formada, Koppers Co., Inc., Penacolite R-2170.

(4) Fiber B de du Pont (1500/3), una poliamida aromática sintética de cadena larga (poli-p-fenilentereftalamida) en la que por lo menos el 85% de

25
1-6-74.



las uniones amídicas están enlazadas directamente a anillos aromáticos, que es muy cristalina, y que tiene un denier de 4500, una resistencia a la rotura de 81,5 kg, una tenacidad de 18 gramos/denier, un alargamiento a la rotura de 4%, un módulo de 350 gramos/denier, una tena-
5 ciedad de lazo de 8,0 gramos/denier, un crecimiento y de formación plástica de 0,49% (1 gpd, 30 minutos, 24°C) y una contracción de 0% a 160°C.

En lugar de preparar el adhesivo para cuerdas de cubiertas de neumáticos como se ha descrito ante
10 riormente en este ejemplo, el baño de inmersión puede prepararse del siguiente modo: se añade el amoníaco con centrado al agua, entonces se disuelve la resina de re-sorcina-formaldehído (forma seca) en la mezcla de agua-
15 -NH₃, a continuación se añade el látex de vinil-piridina (41% de sólidos) y finalmente se añade el trimetilol-fenol (como 30% de sólidos en H₂O).

EJEMPLO II

El método de este ejemplo fue el mismo
20 que el del Ejemplo I, con excepción de que las cuerdas se sumergieron sólo en el Baño de Inmersión B. Las cuerdas sumergidas y secas se curaron después y se ensayaron en el mismo tipo de mezcla de caucho y también en el mismo tipo de mezcla de caucho con omisión del Cohe
25 dur RL. Se efectuaron ensayos de adhesión en H en las
1-6-74.



muestras curadas y los resultados se muestran seguidamente en la Tabla I.

TABLA I

Adherencias en H en diferentes compuestos y a diferentes temperaturas

5

<u>Mezcla</u>	<u>H a TA^o</u>	<u>H a 121oC</u>
La misma del Ejemplo I	31,7 kg	24,5 kg
La misma del Ejemplo I sin Cohedur RL	29,9 kg	22,6 kg

10

^o Temperatura Ambiente, unos 25oC

EJEMPLO III

15

El método de este ejemplo fue el mismo del Ejemplo I anterior, con excepción de que el Baño B se diluyó con más agua para hacer descender el contenido total de sólidos (S.T.) del baño de inmersión. Después de curar en el mismo tipo de mezcla de caucho se llevaron a cabo ensayos de adherencia en H y los resultados de los ensayos se indican en la Tabla II que figura a continuación.

20

1-6-74.

12 JUN.



TABLA II

Influencia de los ST sobre la adherencia en H

	<u>ST en % (del peso de la dispersión acuosa)</u>	<u>Adherencia a TA</u>	<u>Adherencia a 121°C</u>
5	17-1/2	30,8 kg	23,6 kg
	15	30,8 kg	26,3 kg
	13	31,7 kg	27,2 kg

EJEMPLO IV

10 El método de este ejemplo fue el mismo que el del Ejemplo I, B anterior, con la excepción de las variaciones en las concentraciones del agua que se muestran a continuación:

Composición del Baño de Inmersión

15	Látex de vinil-piridina (41% de sólidos totales)	100 g
	Trimetilol-fenol (60% de sólidos totales en H ₂ O)	10 g
	Resina novolaca de resorcina-formaldehído (50% de sólidos totales en H ₂ O)	10 g
	Amoníaco concentrado (28 - 30% en H ₂ O)	10 gotas
20	Agua	variable

A intervalos de tiempo, (envejecimiento), la cuerda de poliamida se sumergió en los baños de inmersión de diferente contenido de sólidos totales mediante dilución con agua, se trató por calor a 232°C durante 90 segundos y se curó en el mismo tipo de mezclas

25
1-6-74.

12 JUN



normales. Se obtuvieron las siguientes adherencias en H después del ensayo:

TABLA III

ENVEJECIMIENTO DE LOS BAÑOS

5	<u>Edad del baño</u>	<u>Adherencia en H a TA y 121°C</u>		
		<u>Sólidos del baño:</u> (en peso)	17,5%	15%
	Un día	30,8 kg (23,6)kg	30,8 kg (26,3)kg	31,7 kg (27,2)kg
	tres días	28,1 kg (19,9)kg	28,1 kg (20,4)kg	28,1 kg (20,4)kg
10	Siete días	31,3 kg	31,7 kg	30,8 kg
	Quince días	29,0 kg	29,9 kg	29,4 kg
	Cuatro semanas	30,4 kg (18,6)kg	31,7 kg (21,7)kg	30,4 kg (22,6)kg.

15 Adherencias en H, en kg. Adherencias en caliente indica
das mediante ()

TA- temperatura ambiente, unos 25°C.

Los resultados de estos ensayos muestran que los baños de la presente invención tienen una esta
20 bilidad de cuatro semanas por lo menos.

EJEMPLO V

El método de este Ejemplo fue el mismo del Ejemplo IV anterior, y también del Ejemplo I, B an
terior, con excepción de que la resina de resorcina-
25 -formaldehído usada fue reemplazada por otros compues-

1-6-74.

12 Jun.



tos de resorcina en cantidades variables. La concentración (sólidos o peso en seco) del compuesto de resorcina, se usa en la Tabla IV, que figura a continuación, en vez del peso de la solución de resina. Los compuestos usados y los resultados del ensayo de adherencia en H se muestran seguidamente:

TABLA IV

	<u>Compuesto de resorcina</u>	<u>Partes #</u>	<u>Adherencia en H, kg, TA</u>
	Arofene 7209 (10)	6 g	30,4
10	E032702-22,2 (11)	7,5 g	29,9
	Arofene 779 (12)	2,5 g	31,7
	Arofene 6714 (13)	2,5 g	30,4
	Resorcina	2,5 g	28,1
	Compuesto de resorcina-formaldehído (Novolaca)		
15	(R/F = 2/1) [⊕]	5 g	29,0
	Compuesto de resorcina-formaldehído (Novolaca)		
	(R/F = 1/1) [⊕]	5 g	31,7
20	Compuesto de resorcina-formaldehído (Novolaca)		
	(R/F = 2/3) [⊕]	5 g	29,0
	Compuesto de resorcina-formaldehído (Novolaca)		
25	(R/F = 3/5) [⊕]	5 g	29,9

1-6-74.



Notas:

- # - gramos (peso seco de la resina) por 100 partes en peso del látex de vinil-piridina (41% de sólidos totales)
- 5 [®] - moles de resorcina con respecto al formaldehído
- (10) Ashland Chemical Co., resina novolaca de resorcina-formaldehído no convertible por calor.
- 10 (11) Igual que (10) proporción molar de R:F 1:1,6 aproximadamente
- (12) Igual que (10), viscosidad de 2500-4000 cps a 25°C, peso específico 1,25-1,27 a 25°C/25°C, pH 1,5-3,5 a 25°C, y tanto por ciento de sólidos 74-76 aproximadamente.
- 15 (13) Igual que (10), viscosidad de 1100-1400 cps a 25°C, peso específico 1,23-1,26 a 25°C/25°C, pH 1,0-3,0 a 25°C, y tanto por ciento de sólidos 72-76.

20

EJEMPLO VI

Se preparó primeramente un baño concentrado para cuerdas de cubiertas de neumáticos, añadiendo a 100 partes de un látex de vinil-piridina de 41% en peso de sólidos totales, en primer lugar 15 partes de una solución al 30% de trimetilol-fenol (BRL 1031) y

25

1-6-74.

12 JUN.



después 5 partes de una solución acuosa de novolaca de resorcina-formaldehido de 50% de sólidos totales (Pena-colite R 2170) que se había alcalinizado primeramente con algunas gotas de amoníaco concentrado. La viscosidad del baño acuoso que resulta (40% de ST), que inicialmente era de 12 centipoises (cp), aumentó a 20 cp después de 20 días y a 24,5 cp después de 31 días.

Se ensayaron las propiedades adhesivas del baño tomando una muestra del baño, diluyéndola con 200 partes de agua a 15,3 en peso de sólidos totales y usándola como baño de inmersión de cuerdas para Fiber B. El baño recién preparado mostró una adherencia en H de 32,2 kg a TA. Después de 10 días, la adherencia en H fue de 31,3 kg a TA y después de 34 días, fue de 30,8 kg a TA.

En este ejemplo, excepto donde se indica, los compuestos químicos la cuerda usada, y los procedimientos de tratamiento y ensayo, fueron los mismos que en Ejemplo I, anterior.

EJEMPLO VII

El método de este Ejemplo fue el mismo del Ejemplo I anterior, con excepción de que en los baños que contenían el látex de vinil-piridina se omitió de la composición del baño o bien la resina de resorcina-formaldehido o el trimetilol-fenol. Las adherencias

1-6-74.

12 JUN.



en H obtenidas se indican a continuación:

	<u>Producto</u>	<u>Partes en pe- so, g.</u>	<u>Adherencias en H 250C</u>
	Solución acuosa de trimetilol-fenol, sin resina de		
5	R-F	1,5 [⊙]	19,0 kg
	Id.	3,0 [⊙]	19,5 kg
	Id.	4,5 [⊙]	19,9 kg
	Id.	6,0 [⊙]	20,4 kg
10	Solución acuosa de resina novolaca de resorcina-formaldehído, condensada previamente, sin TMF	7,5 [⊙]	23,6 kg
	Id.	6,0 [⊙]	24,9 kg

15 [⊙] Peso seco de TMF o resina de R-F y basado en 100 g del látex de caucho de vinil-piridina (41% de S.T.)

20 Estos resultados muestran que la omisión tanto de la resina de resorcina-formaldehído (o el compuesto de resorcina), como del trimetilol-fenol del baño de inmersión que contiene el látex de vinil-piridina da como resultado una pérdida sustancial de adherencia en H.

25 Asimismo en este ejemplo las cuerdas sometidas a tracción procedentes del ensayo de adherencia en H estaban ligeramente coloreadas, lo que quiere de-

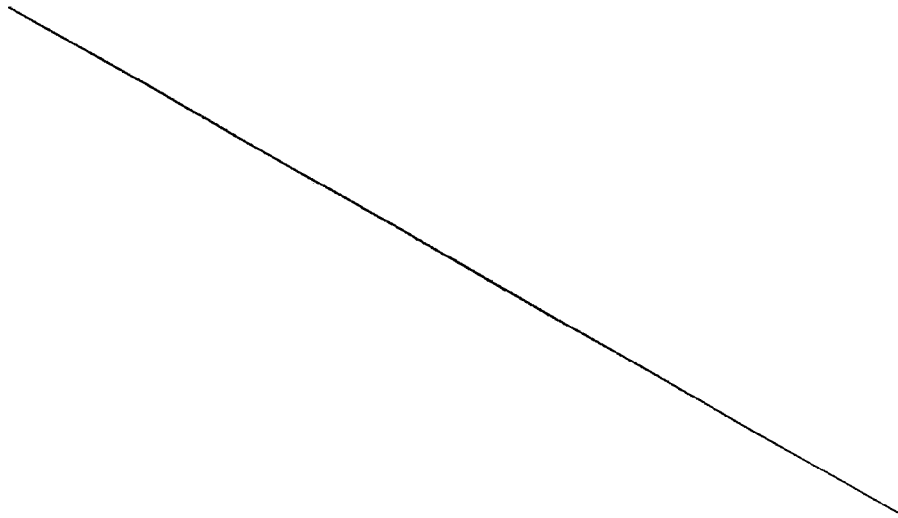
1-6-74.



5 cir que el fallo tuvo lugar principalmente entre la cuerda y la mezcla de caucho (de tipo normal). Por otra parte con los baños de inmersión de la presente invención las cuerdas sometidas a tracción procedentes del ensayo de adherencia en H eran negras, cubiertas de caucho, lo que indica que el fallo tuvo lugar en la fase de caucho (material de tipo normal).

EJEMPLO VIII

10 Es posible usar un látex de estireno-butadieno (por ejemplo SBR 2000) para sustituir parte del látex de vinil-piridina, como se muestra en las composiciones de baño de inmersión siguientes:



1-6-74.

1-6-74.

<u>Composiciones de baño</u>	<u>Partes, Baño A</u>	<u>Partes, Baño B</u>
Látex de vinil-piridina (41% de S.T. en peso)	80	50
SBR 2000 (copolímero de 54% aproximadamente de BDN y 46% de STY, látex polimerizado en emulsión en caliente, 42% en peso de S.T., aproximadamente 39,5% de sólidos de caucho, el resto tensioactivo, estabilizador, etc., pH 10,5-11,5 aproximadamente)	20	50
Trimetilol-fenol 30% de S.T. en agua (BRL 1031)	15	15
Novolaca de resorcina 50% de S.T. en agua (Penacolite R 2170) (alcalinizada con amoníaco)	5	5
Agua	110	110
Adherencia en H, en kg (TA)	29,4	29,0

12 JUN 1974



12 JUN 1974

La cuerda y los compuestos químicos usados (excepto el SBR 2000) y los procedimientos de tratamiento y ensayo empleados fueron los mismos que en el Ejemplo I anterior.

5

EJEMPLO IX

El método de este ejemplo usó el baño para cuerdas de 15% de sólidos totales del Ejemplo IV anterior. Las cuerdas fueron sumergidas, secadas y curadas en la mezcla de caucho normal y fue ensayada como en el Ejemplo I anterior. Las cuerdas usadas fueron cuerdas de nilón para cubiertas de neumáticos, en un caso, y cuerda de Dacron para cubiertas de neumáticos en el otro caso.

10

Adherencia en H, 25°C

15	Nilón 66, 840 denier (840/2/2, du Pont)	28,5 kg
	Dacron $\sqrt{1300/3}$, poli(tereftalato de etileno), du Pont	5,0 kg.

Estos resultados muestran que los baños de la presente invención pueden ser usados para otros tejidos de poliamida, pero no son satisfactorios para tejidos para cuerdas de cubiertas de neumáticos de poliéster.

20

EJEMPLO X

Se mezcló un baño alcalino acuoso, de 40% aproximadamente de sólidos totales, de 75% del lá-

25

1-6-74.

12 JUN.



5 tex de vinil-piridina y 25% en peso del látex de SBR
2000, con cantidades diversas de BRL 1031 y Penacolite
R 2170. Véase el Ejemplo I, anterior. Las viscosidades
de los baños fueron observadas durante un período de
tiempo. Después de 30 días, los baños se diluyeron
con agua hasta 15% de sólidos totales y se usaron para
tratar por inmersión las cuerdas de Fiber B (1500/3) an-
terior. Las cuerdas tratadas por inmersión se secaron
después bajo tensión a 232°C durante 90 segundos, se
10 embutieron en la mezcla de caucho normal, como se indi-
ca en el Ejemplo I anterior, y se curaron. Al ensayar
las cuerdas embutidas en caucho, curadas, dichas cuerdas
mostraban adhesiones en H a temperatura ambiente de
28,5 a 29,8 kg. El envejecimiento por secado de las cuer-
15 das embutidas en caucho (149°C durante 24 horas bajo ni-
trógeno en un recipiente herméticamente cerrado), redu-
jo las adherencias en H a temperatura ambiente aproxi-
madamente 1,4 kg. El envejecimiento en húmedo de las
cuerdas embutidas en caucho, curadas (149°C durante 24
20 horas en agua bajo nitrógeno en un recipiente herméti-
camente cerrado) redujo las adherencias en H a temperatu-
ra ambiente a 20,4-21,7 kg.

1-6-74.

1-6-74.

TABLA V

Cambio de la viscosidad con el tiempo

	Partes en peso (seco) de BRL 10371 por 100 partes en peso (seco) de mezcla de caucho	Partes en peso (seco) de Penacolite R 2170 por 100 partes en pe- so (seco) de mezcla de caucho	Viscosidad, cp, después de:			
			1 día	10 días	21 días	30 días
A	6,5	6,0	10,0	10,0	10,5	11,5
B	7,5	5,0	10,0	11,5	11,5	11,5
C	8,4	4,0	11,0	12,0	12,0	12,0
D	9,45	3,0	11,5	12,0	12,0	12,0

cp:centipoises

12 JUN 1974



12 JUN 1974

EJEMPLO XI

El método de este ejemplo fue semejante al del Ejemplo X anterior. En primer lugar, se prepararon mezclas del látex y diversas cantidades de BRL 1031.

5 Después de envejecer durante 11 días, se añadió Penacoli te R 2170 neutralizada para proporcionar un contenido de sólidos totales de 40% aproximadamente para el baño de la dispersión alcalina acuosa. Los baños se diluyeron entonces con agua para proporcionar baños de 15%

10 de sólidos. Entonces se sumergieron en estos baños de 15% de S.T. cuerdas de Fiber B (1500/3), se secaron y vulcanizaron en la mezcla de caucho normal como se indica en el Ejemplo X anterior. Los resultados de los ensayos se muestran a continuación:

1-6-74.

TABLA VI

Efecto de la Adición retardada de Penacolite R 2170 sobre las adherencias

Partes en peso (seco) de BRL 1031 por 100 partes en peso (seco) de mezcla de caucho	Partes en peso (seco) de Penacolite R 2170 por 100 partes en pe- so (seco) de mezcla de caucho	Adherencias en H, kg	
		TA	12120
9,6	7,5	27,5	16,1
12,6	7,5	26,7	16,0
15,9	7,5	26,9	16,9
18,9	7,5	28,1	17,2
14,4	10,0	26,7	18,0
17,1	13,6	26,0	16,7



12 JUN.



EJEMPLO XII

Los métodos de este ejemplo fueron semejantes a los de los Ejemplos X y XI anteriores: el baño alcalino acuoso contenía 15% de sólidos totales; se usó la misma mezcla de látex; y se usaron 15 partes en peso (seco) de BRL 1031 por 100 partes en peso (seco) de la mezcla de caucho. Se usaron niveles diferentes de Penacolite R 2170 alcalina (peso seco por 100 partes de caucho seco) y de resorcina. Los baños fueron envejecidos antes de sumergir las cuerdas de Fiber B (1500/3); y el tratamiento, secado, embutido en caucho, curado y ensayo de las cuerdas es el mismo que el de dichos Ejemplos.

TABLA VII

Adherencias en H después de Envejecer los Baños

Componente de resina	Adherencias en H, kg, TA
Penacolite R 2170, 0,625 por ciento, (A)	28,5
Penacolite R 2170, 1,25 por ciento, (B)	31,7
Penacolite R 2170, 1,56 por ciento, (B)	30,8
Resorcina, 1,25 por ciento, (B)	29,4
Resorcina, 1,56 por ciento, (B)	29,0
(A) Baño envejecido 5 horas a 50°C, viscosidad 14 a 15 cp.	

1-6-74.

12 JUN.



(B) Baño envejecido 4 horas a 50°C, sin cambio de viscosidad medible.

EJEMPLO XIII

5 Se preparó un baño de una dispersión o emulsión alcalina acuosa, como se indica en el Ejemplo I anterior, que contenía 100 partes en peso (seco) del caucho de vinil-piridina, 9,8 partes en peso de la resina novolaca de resorcina-formaldehído (Penacolite R 2170), 0,7 partes de NH₄OH, 17,6 partes de trimetilol-
10 -fenol (BRL 1031) y 673 partes de agua. Se hicieron pa-
sar a través del baño cuerdas de Fiber B (1500/3) y se
secaron en un primer horno bajo 3,2 kg de tensión a
177°C durante 120 segundos. Seguidamente se hicieron pa-
15 sar las cuerdas a través de un segundo horno bajo 6,8
kg a 246°C durante 90 segundos. Parte de las cuerdas
fueron entonces embutidas en la mezcla de caucho y se
curaron. Los resultados de los ensayos, como en el
Ejemplo I anterior, fueron los siguientes:

La adherencia en H a TA fue de 26,1 kg

20 El módulo fue 439 gramos/denier

Ensayo sobre cuerda que contenía adhesivo secada -
sin embutir en caucho. El ensayo fue el ASTM Parte
24, D885-21, modificado (el módulo inicial de la
cuerda sumergida y sécada se calcula en la porción
25 de 3 a 4 g/d de la carga contra la curva de alarga-

1-6-74.

12 JUN. 1974



miento, en vez de al alargamiento del 10% debido a que la Fiber B se rompe a un alargamiento de 5% aproximadamente).

5 La resistencia a la rotura fue de 87 kg. El ensayo fue el ASTM Parte 24, D885-15 sobre cuerda que contenía adhesivo, seca- sin embutir en caucho.

10 Repitiendo el método de este ejemplo con temperaturas promedias de 149 - 177°C en el primer horno, a tensiones de la cuerda de Fiber B (1500/3) de 0,45, 1,8 y 3,2 kg, los módulos obtenidos fueron 389, 425 y 413 g/d (promedio 409) y las resistencias a la rotura obtenidas fueron 91,5, 91,5 y 87,4 kg (90,1 kg de promedio), respectivamente. De modo semejante, con tensiones promedias de la cuerda de Fiber B (1500/3) de 15 0,45 - 3,2 kgs en la cuerda en el primer horno a temperaturas del primer horno de 149 y 177°C, los módulos obtenidos fueron 389 y 428 g/g (promedio 409) y las resistencias a la rotura obtenidas fueron 89,7 y 91,1 kgs (90,1 kgs de promedio), respectivamente. Las adherencias 20 en II promedias a temperatura ambiente para estos ensayos fue de 24,5 kg.

25 Con fines de comparación se usó un sistema de 2 baños. El primer baño comprendía una dispersión alcalina acuosa (aproximadamente 1% de sólidos) de Aero sol OT (un tensioactivo), 2-vinil-pirrolidona, un epóxi
1-6-74.

12 JUN.



do (un derivado epoxídico soluble en agua, derivado de la glicerina, que tenía un equivalente de epóxido de 150-170 y una viscosidad de 120-200 centipoises) y NaOH. El segundo baño comprendía una dispersión alcalina acuosa (aproximadamente 22% de sólidos) 100 p. en peso del caucho de vinil-piridina anterior, 0,3 por ciento de un desespumante, 3,2 por ciento de NH_4OH y 17,3 por ciento de resina de resorcina-formaldehído (proporción en partes en peso 11/6) catalizada con NaOH. Las cuerdas de Fiber B (1500/3) fueron sumergidas en el primer baño y después se secaron a una tensión de 0,45 - 3,2 kg a 149-177°C durante 120 segundos en un primer horno después de lo cual fueron secadas a 246°C durante 45 segundos bajo una tensión de 6,8 kg. Seguidamente, las cuerdas sumergidas y secas se sumergieron en el segundo baño y se secaron a 246°C durante 45 segundos a una tensión de 6,8 kg. Al ensayarlas se obtuvieron los resultados siguientes:

Adherencias en H, temperatura ambiente: 28,5 - 29,4 kg, promedio 29 kg.

Módulos: 328-356, promedio 338 g/d

Resistencia a la rotura: 85,2 - 88,3, promedio 86,5 kg.

Los módulos aumentados de las cuerdas sumergidas de la presente invención pueden conducir a me-

25
1-6-74.

12 JUN. 1974



por desgaste de la zona de rodadura cuando se usan en los cinturones de refuerzo de cubiertas de neumáticos radiales o de pliegue oblicuo.

5 Si bien en los ejemplos anteriores, los elementos de refuerzo de poliamida que contienen adhesi
vo pueden ser adheridos a una mezcla vulcanizable de caucho natural, caucho de polibutadieno y copolímeros de
butadieno-estireno con propiedades como el caucho, curando los mismos en combinación, conjuntamente, es evi-
10 dente que dicho elemento de refuerzo de poliamida que contiene adhesivo, curado por calor, puede ser adherido a otros materiales vulcanizables con propiedades como el caucho, curando o vulcanizando el mismo en combina-
ción con el caucho, tal como uno o más de los cauchos
15 anteriores así como también cauchos nitrílicos, cauchos de cloropreno, poliisoprenos, cauchos de vinil-pi-
ridina, cauchos acrílicos, cauchos de isopreno-acrilo-
nitrilo y semejantes y mezclas de los mismos. Estos
cauchos pueden ser mezclados con los ingredientes de
20 composición habituales que incluyen azufre, ácido esteárico, óxido de zinc, óxido de magnesio, aceleradores, antioxidantes y otros ingredientes del curado, que entran en la composición del caucho, y aquellos ma-
teriales semejantes bien conocidos por los expertos en
25 la técnica de los cauchos particulares que se están em-
1-6-74.

31 JUL



pleando.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para adherir un elemento de refuerzo de poliamida a un compuesto de caucho, que comprende tratar dicho elemento con una composición que comprende esencialmente una dispersión alcalina acuosa de 100 partes en peso de un copolímero de vinil-piridina con propiedades como el caucho, de 2 a 28 partes en peso aproximadamente de trimetilol-fenol, de 0,5 a 24 partes en peso aproximadamente, de un compuesto de resorcina, por lo menos, soluble en agua, termoplástico y no endurecible por calor, seleccionado del grupo que consta de resorcina y una novolaca de resorcina-formaldehido, de 0 a 3 partes en peso aproximadamente de un compuesto alca-

20

25

4-7-75

mle



lino seleccionado del grupo que consta de NH_3 y NaOH y de 170 a 1100 partes en peso de agua, calentar dicho elemento tratado a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para eliminar sustancialmente la totalidad del agua de dicha composición y dejar sobre dicho elemento un adhesivo curado por calor en una cantidad comprendida entre 0,5 y 7% en peso (seco) aproximadamente, basada en el peso de dicho elemento de refuerzo, combinar dicho elemento de refuerzo que contiene adhesivo secado y curado por calor, con un compuesto de caucho sin vulcanizar, y vulcanizar el mismo.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, que comprende tratar dicho elemento con una composición que comprende esencialmente una dispersión acuosa alcalina de 100 partes en peso de un copolímero de vinil-piridina con propiedades como el caucho, de 2 a 28 partes en peso aproximadamente, de trimetilol-fenol, de 0,5 a 24 partes en peso aproximadamente de por lo menos un compuesto de resorcina, soluble en agua, termoplástico y no endurecible por calor, seleccionado del grupo que consta de resorcina y una novolaca de resorcina-formaldehido, de 0 a 3 partes en peso aproxima-

4-7-75

mge



5 madamente, de un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consta de NH_3 y $NaOH$, y de 170 a 1100 partes en peso aproximadamente de agua, calentar dicho elemento tratado bajo tensión a una temperatura de 93 a $260^{\circ}C$ durante un tiempo comprendido entre 5 y 300 segundos para eliminar sustancialmente la totalidad del agua de dicha composición y dejar sobre dicho elemento un adhesivo curado por calor en una cantidad comprendida entre 10 0,5 y 7% en peso (seco) aproximadamente, basado en el peso de dicho elemento de refuerzo, combinar dicho elemento de refuerzo que contiene adhesivo secado y curado por calor, con un compuesto de caucho sin vulcanizar, y vulcanizar el mismo.

15 3^a.- Un método según la reivindicación 2^a, en el que dicho copolímero de vinil-piridina con propiedades como el caucho, es un copolímero de 60 a 80% en peso aproximadamente, de 1,3-butadieno, de 7 a 32% en peso aproximadamente, de estireno y de 5 a 22% en peso aproximadamente, de 2-vinil-piridina y donde dicho compuesto de resorcina se prepara haciendo reaccionar resorcina con formaldehído en la proporción molar de 1:0,5 a 2, aproximadamente.

25 4^a.- Un método según la reivindicación

4-7-75

ME

31



3ª, en el que dicho copolímero es una mezcla de un terpolímero de 1,3-butadieno, estireno y 2-vinil-piridina y un copolímero de 1,3-butadieno y estireno.

5 5ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que dicho elemento de refuerzo es una cuerda de una poli-p-fenilentereftalamida aromática, sintética, de cadena larga lineal, en la que al menos 85% de las uniones amídicas están enlazadas directamente a anillos aromáticos, que es muy cristalina y que tiene un módulo (gramos/denier) de 350 por lo menos, aproximadamente.

10 6ª.- Un método de adherir un elemento de refuerzo de poliamida a un compuesto de caucho.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL. 1975
P.A.

Oscar de Elizaburu
por poder.

4-7-75
VGD.