

26 ABR. 1975

437.030

P.- 60.078

OZ 478

Int. Cl. 001F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung,
Zürich

entidad suiza

establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA AL CAU
CHO DE HILOS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS A
BASE DE POLI(1,3,4-OXADIAZOLES AROMATICOS)"
(Clase Internacional DOLF)

El presente invento concierne a un procedimiento para mejorar la resistencia de adherencia con respecto al caucho de hilos de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) resistentes a altas temperaturas, y a la utilización de fibras, hilos hilados, filamentos, tejidos de telar, tejidos de punto y telas no tejidas producidos a partir de ellos en materiales recubiertos con caucho, y objetos tales como cuerpos huecos, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras y cubiertas de neumáticos, asimismo recubiertos con caucho.

Bajo la expresión "hilos de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) resistentes a altas temperaturas" se entienden en el presente invento hilos constituidos a base de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) de alto peso mòlecular, fundamentalmente lineales, que tienen a lo largo del eje de las fibras un elevado grado de orientación de las moléculas y que debido a su elevado punto de fusión o respectivamente de descomposición, superior a 325°C, no se obtienen por hilatura a partir de una masa fundida de polímero sino que se obtienen por hilatura de soluciones de polímero.

Los poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) lineales de alto peso molecular se obtienen, por ejemplo, por reacción de hidrazina o de sales inorgánicas de hidrazina apropiadas con ácidos dicarboxílicos aromáticos así como con

derivados funcionales de estos ácidos carboxílicos. Ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados son, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 5-metilisoftálico, ácido 5-cloroisof
5 tálico, ácido 4-cloroisof
-1,5- ó -2,6-dicarboxílico, ácido benzofenon-4,4'-dicarboxílico, ácido tereftalofenon-4,4'-dicarboxílico, ácido azobenceno-4,4'-dicarboxílico (siempre que no perturbe el
10 color inherente ligado con ellos; en general, no obstante, se prefieren sustancias de partida incoloras); así como los derivados funcionales de éstos, tales como sobre
todo las sales de metales alcalinos, cloruros de ácidos, amidas y nitrilos. Todos estos compuestos pueden ser empleados por sí sólo o en mezclas entre sí. Poli-1,3,4-
15 -oxadiazoles aromáticos lineales de alto peso molecular especialmente preferidos son aquellos para los que se utiliza en calidad de ácido dicarboxílico aromático ácido
tereftálico, ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico y ácido isoftálico, es decir poli(fenilen-1,3,4-
20 -oxadiazoles).

A causa de sus excelentes propiedades mecánicas, termomecánicas y químicas las fibras, los filamentos, los hilos hilados y los tejidos de telar constituidos por poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) lineales de alto peso molecular están manifiestamente predestinados para la uti-
25

lización en artículos de caucho sometidos a sollicitaciones, tales como por ejemplo correas de transmisión, mangueras, cintas transportadoras y cubiertas de neumático, etc. Las elevadas estabilidades térmicas, las altas resistencias mecánicas y los elevados módulos mecánicos, imponen precisamente la utilización en cubiertas de neumáticos. No obstante, en tales ensayos se ha manifestado que la adherencia al caucho de los poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) es todavía peor que lo que ocurre con otras sustancias polímeras sintéticas.

Ya en la utilización de nylon, que es una poliamida alifática, se ha establecido la necesidad de una etapa de tratamiento adicional, pero en este caso el problema está actualmente resuelto en la práctica, tratando cordoncillo o tejido de cordoncillo fabricado a base de nylon, antes de su incorporación en el caucho, por inmersión en un baño de inmersión, un denominado "inmersor".

Estos "inmersores" constituyen dispersiones acuosas, los denominados baños de inmersión, que contienen mezclas de condensados previos de resorcina y formaldehído, y de látex (baño de inmersión RFL). Tal baño de inmersión, en el que se sumergen los filamentos o tejidos de cordoncillo antes del empotramiento o incorporación en la mezcla de caucho, y a continuación la cantidad aplicada de mezcla RFL es secada y fijada térmicamente, es enteramente habitual en el caso de nylon y es un estado conocido de la técnica

(Mechanics of Pneumatic Tires, NBS Monograph No 122, página 274, 1971). Uno de tales baños de inmersión típicos consiste en una dispersión de 428 partes en peso de Gentac Latex 41 % (fabricante: General Tire and Rubber Company), 107 partes en peso de agua y 465 partes en peso de solución de resorcina/formaldehído al 6,5%. Esta se obtiene disolviendo 0,3 partes en peso de hidróxido de sodio, 11 partes en peso de resorcina y 16,2 partes en peso de solución de formalina (que consta de 37% de formaldehído en agua) en 238,4 partes en peso de agua, a la temperatura ambiente.

No obstante, se ha puesto de manifiesto que incluso cuando se utiliza esta etapa de tratamiento adicional, la cual en el caso de filamentos de nylon es plenamente suficiente y satisfactoria para lograr una suficiente resistencia de adherencia con respecto al caucho, en el caso de filamentos a base de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) sólo se puede lograr una insuficiente resistencia de adherencia con respecto al caucho. Ya con un consumo de fuerza muy pequeño se pudieron arrancar del caucho hilos de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos).

Se sobreentiende sin más que esta insuficiente resistencia de adherencia constituye una desventaja extraordinariamente grave con respecto a la utilización de filamentos, hilos, hilos hilados y tejidos de telar de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) en artículos de caucho sometidos a soli-

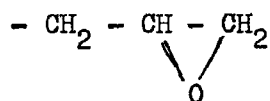
citaciones, ya que el efecto reforzador de estos filamentos no puede entrar en acción por falta de una suficiente adherencia.

5 Se ha mostrado como enteramente sorprendente el hecho de que la resistencia de adherencia de poli(1,3,4-
-oxadiazoles aromáticos) con respecto al caucho puede ser aumentada esencialmente, de modo que se logre una excelente adherencia con respecto al caucho, aplicando sobre el material filamentososo por lo menos un compuesto N-glicidílico o
10 una mezcla de compuestos N-glicidílicos.

Correspondientemente, el presente invento concierne a un procedimiento para mejorar la adherencia al caucho de hilos resistentes a altas temperaturas constituidos a base de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) por aplicación
15 de un agente favorecedor de la adherencia, y eventualmente por un subsiguiente tratamiento con un baño de resorcina/formaldehído/látex, el cual procedimiento está caracterizado porque en calidad de agente favorecedor de la adherencia se aplica sobre las fibras de poli(1,3,4-oxadiazoles aromá-
20 ticos) un compuesto N-glicidílico o una mezcla de compuestos N-glicidílicos. Después de la aplicación de uno o varios compuestos N-glicidílicos sobre los filamentos de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos), éstos pueden ser todavía trata-
25 dos con un baño de inmersión RFL usual.

Como compuestos N-glicidílicos son apropiados fundamentalmente todos los compuestos nitrogenados que tienen por lo menos un grupo

5



unido al nitrógeno. Dichos compuestos se derivan, por ejemplo, de monoaminas y poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas y cíclicas primarias y secundarias, y además de amidas, a saber amidas de ácidos carboxílicos y amidas de ácidos sulfónicos y lactamas, imidas, incluidas urea, tiourea, guanidina, biuret, melamina, uretanos, etc.

10

Ejemplos de compuestos N-glicidílicos apropiados son, sobre todo:

15

N,N-bis-glicidil-butilamina, -ciclohexilamina;
 N,N,N',N'-tetra-glicidil-tetrametilendiamina;
 N,N,N',N'-tetra-glicidil-hexametilendiamina;
 N,N,N',N'-tetraglicidil-3-etilamino-3,5,5-trimetil-ciclohexil amina;

20

N,N,N',N'-tetra-glicidil-(1,3- y 1,4-bis-aminometil)-benceno y mezclas técnicas; N,N-bis-glicidil-anilina, -toluidina, -para-cloranilina;

N,N,O-tri-glicidil-meta y -para-aminofenol;

N,N,N',N'-tetra-glicidil-meta- y -para-fenilendiamina;

25

N,N,N',N'-tetra-glicidil-2,2-bis-(para-aminofenil)-propano;

- N, N, N', N'-tetra-glicidil-4,4'-diaminodifenil-metano;
 N, N, N', N'-tetra-glicidil-bencidina;
 N, N-bis-glicidil-amida de ácido benzoico;
 N, N-bis-glicidil-amida de ácido bencenosulfónico;
 5 N, N, N', N'-tetra-glicidil-amida de ácido sulfanílico
 N, N, S-tri-glicidil-amino-tiofenol;
 N, N-bis-glicidil-amida de ácido acrílico
 N-glicidil-caprolactama;
 N, N, N', N'-tetra-glicidil-urea, -tiourea, -guanidina;
 10 N, N, N', N', N'', N''-hexa-glicidil-melamina;
 N, N, O-tri-glicidil-amino-etanol, -amino-propanol;
 N, O, O'-tri-glicidil-dietanolamina;
 éster glicidílico de ácido N, N-bis-glicidil-aminoacético;
 éster glicidílico de ácido N, N-bis-glicidil-para-aminoben-
 15 zoico;

Como compuestos N-glicidílicos más eficaces se han manifestado hasta ahora N, N, N', N'-tetraglicidil-arilendi-aminas, especialmente la N, N, N', N'-tetraglicidil-para-fenilendiamina.

- 20 La preparación de compuestos N-glicidílicos es conocida desde hace largo tiempo. Estos pueden obtenerse con facilidad, por ejemplo por reacción de compuestos adecuados, que tienen por lo menos un grupo $>N-H$ o $-NH_2$, con epihalo-genohidrina y subsiguiente tratamiento alcalino (A.M. Paquin,
- 25 Epoxydverbindungen y Epoxydharze (compuestos epoxídicos y re

sinas epoxídicas), Springer Verlag, Berlín, Göttingen, Heidelberg, páginas 367 y siguientes, 1958).

5 Ciertamente ya es conocida la utilización de com-
puestos N-glicidílicos para mejorar la adherencia de fibras
al caucho (patente suiza 488.048); pero en tal caso se tra-
ta de fibras a base de poliésteres, especialmente de poli-
(tereftalato de etileno). Mientras que el poli(tereftalato
de etileno), el cual tal como es sabido está unido en la ca-
dena principal de la molécula por un enlace $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-O-}$, es poli-
10 merizado usualmente en masa fundida o en fase sólida a tempe-
raturas superiores a 200°C y es hilado a partir de una masa
fundida de polímero a una temperatura superior a 260°C, los
poli-(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) son polimerizados e hila-
dos a partir de soluciones.

15 Tanto más sorprendente es el hecho de que con la
aplicación de compuestos N-glicidílicos a hilos de poli(1,3,
4-oxadiazoles aromáticos) pueda lograrse una mejora esencial
de la resistencia de adherencia con respecto al caucho, ya
que estos hilos de poliéster no sólo se diferencian fundamen-
20 talmente en el modo de la polimerización y de la producción
de los filamentos, sino que tienen una constitución química
enteramente diferente y también son esencialmente diferentes
de los poliésteres en sus propiedades térmicas, mecánicas,
físicas y fisicoquímicas.

25 Mientras que el poli(tereftalato de etileno) se
descompone rápidamente por ejemplo en ácido sulfúrico con-

centrado y tiene un punto de fusión inferior a 270°C, los poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) son solubles en ácido sulfúrico concentrado, en este caso no se descomponen, tienen puntos de fusión y respectivamente de descomposición que son superiores a 325°C y en general no son capaces de fundirse sin experimentar fenómenos de descomposición.

La aplicación de compuestos N-glicidílicos sobre filamentos a base de poli(fenilen-1,3,4-oxadiazoles aromáticos) puede efectuarse de un modo muy sencillo y no exige ningún gasto adicional. Compuestos N-glicidílicos líquidos pueden ser aplicados de manera sencilla por medio de un rodillo aplicador o mediante simple paso a través de una cuba de inmersión. Evidentemente, la aplicación puede efectuarse también por rociado o por cualquier otro modo de aplicación apropiado. Igualmente, de modo sencillo, pueden aplicarse compuestos N-glicidílicos a partir de una solución o por ejemplo a partir de emulsiones acuosas. La concentración de compuestos N-glicidílicos no es de ningún modo crítica en tal caso, ya que la cantidad aplicada puede variar dentro de amplios límites. La concentración se escoge ventajosamente de manera que con una única aplicación se aplique más de 0,001 y menos de 10% en peso de compuesto N-glicidílico.

En muchos casos es necesario, con el fin de facilitar las ulteriores etapas de tratamiento, proveer a los filamentos con un agente de preparación, por ejemplo con el fin

de reducir la carga estática, lograr un mejor cierre de los hilos o mejorar las condiciones de rozamiento y fricción. Un modo ventajoso adicional de aplicación del compuesto N-glicidílico consiste también en la aplicación simultánea del agente de preparación y del agente favorecedor de adherencia, pudiendo efectuarse evidentemente también una aplicación consecutiva de dichos compuestos. Caso de que se desee, evidentemente, en el caso de adición simultánea se pueden utilizar adicionalmente agentes favorecedores de la disolución o emulgentes, sin que aparezcan desventajas en la mejora de la adherencia al caucho.

La cantidad de los compuestos N-glicidílicos aplicados no es de ningún modo crítica y puede variar dentro de amplios límites, sin que resulten afectadas desventajosamente las propiedades de adherencia mejoradas. Cuando sólo se aplica 0,001 % en peso de compuesto N-glicidílico o de mezclas de compuestos N-glicidílicos (correspondiente a 0,001 partes en peso de compuesto N-glicidílico sobre 100 partes en peso de filamentos), el efecto, naturalmente, es relativamente pequeño. A partir de este valor límite inferior, la cantidad aplicada, no obstante, puede ser hasta de varios tantos por ciento, estando establecido el valor límite superior por consideraciones económicas. Se prefieren especialmente cantidades aplicadas de compuesto N-glicidílico o de mezclas de compuestos N-glicidílicos de 0,05 hasta 5% en peso, referido a la cantidad de filamentos.

Ventajosamente, la cantidad aplicada de agentes favorecedores de la adherencia sobre el material filamentososo es secada y fijada térmicamente. En una forma de realización especial la aplicación se efectúa antes del estirado posterior en caliente de los filamentos de poli(fenil-5 len-1,3,4-oxadiazoles aromáticos), una etapa de tratamiento, con la cual en estas sustancias fibrosas se logra una mejora esencial de las propiedades mecánicas y es usual de modo general según el estado actual de la técnica. De esta 10 manera se hace innecesaria una etapa de tratamiento adicional para el secado y la fijación del agente favorecedor de la adherencia, lo que simplifica y abarata aún más la utilización de compuestos N-glicidílicos.

Mediante la aplicación de un compuesto N-glicidílico 15 lico para la mejora de la resistencia de adherencia con respecto al caucho no se influye adicionalmente sobre las restantes propiedades de los hilos de poli(fenil-1,3,4-oxadiazoles aromáticos). Estos no se hacen ni ásperos ni carentes de flexibilidad, de modo que se pueden realizar de modo usual todas las otras etapas de tratamiento, tales como 20 retorcido, formación de cordoncillos, etc.

Para la determinación de la resistencia mecánica de adherencia entre los filamentos empotrados y el caucho se utiliza el conocido ensayo U (véase Rubber Chemistry and 25 Technology, volumen 42, página 245, 1969). El ensayo se realiza empotrando el filamento a ensayar en una probeta de en-

sayo definida a base de caucho. La medición se efectúa por fijación del cuerpo de caucho, después de lo cual sobre el filamento empotrado se ejerce una tracción, cuya magnitud puede medirse. La fuerza que debe consumirse para arrancar el filamento desde el cuerpo de caucho es determinada varias veces y se forma el valor promedio de 10 ensayos. La fuerza así determinada, convertida por cálculo a la unidad de superficie de contacto entre caucho y filamento, sirve como medida para la resistencia mecánica de adherencia entre el caucho y el filamento empotrado.

Los siguientes ejemplos explican el invento, pero sin limitarlo de ninguna manera.

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo sin compuesto N-glicidílico).

A partir de una solución de hilatura que consta de 10 partes en peso de poli(para-fenilen-1,3,4-oxadiazol) en 90 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, se hila bajo una presión de 2,7 atmósferas sobre un dispositivo de hilatura, en dimetilformamida a 30°C, a través de una hilera con 400 perforaciones cada una de 0,120 mm de diámetro. Después de haber atravesado un tramo de coagulación de 165 cm el hilo es conducido a un baño de lavado con agua caliente a 80°C y de 215 cm de longitud y de esta manera es estirado de modo usual. El hilo es arrollado en bobinas, es lavado durante la noche con agua fluyente y es secado a 70°C.

Para la mejora de las propiedades mecánicas el hilo es sometido a un tratamiento ulterior en caliente, en el que el filamento es conducido a través de un canal de calefacción de 115 cm de longitud barrido con nitrógeno y a una temperatura interior de 430°C, y de este modo es estirado ulteriormente en el factor de 1,71. Se obtiene un filamento con un título total de 1000 denier.

Los hilos son transformados de modo conocido en un cordoncillo retorcido y luego éste es conducido a través de un baño de una emulsión acuosa de resina de resorcina/formaldehído y de látex (RFL), siendo secada a 160°C y a continuación fijada a 220°C la mezcla aplicada. Este tratamiento se efectúa análogamente a los que son usuales en el caso de nylon. El cordoncillo retorcido, tratado de este modo, es incorporado por vulcanización en una mezcla de caucho para carcasas usual que consta de

- 50 partes en peso de caucho natural
- 50 partes en peso de caucho de polibutadieno (PBR)
- 4 partes en peso de óxido de zinc
- 20 partes en peso de negro de humo
- 1,5 partes en peso de poli-beta-naftilamina
- 2,5 partes en peso de azufre
- 0,7 partes en peso de VULCAFOR-HBS (producto de la Imperial Chemical Industries Ltd., Londres).

De acuerdo con el conocido ensayo U se mide después de ello

la fuerza que es necesaria a la temperatura ambiente para arrancar el cordoncillo retorcido desde el caucho. La fuerza por unidad de superficie de contacto entre el caucho y el cordoncillo retorcido, de material aromático, em-
5 potrado, sirve como medida de la resistencia de adherencia entre éste y el caucho. Esta fuerza es sólo de 9,2 kg/cm².

Ejemplo 2.

Se procede de igual modo a como se describe en
10 el Ejemplo 1, sólo con la diferencia de que antes del tratamiento ulterior en caliente se ha aplicado sobre los hilos 0,10% en peso de N,N,N',N'-tetraglicidil-para-fenilendiamina por paso a través de una cubeta de inmersión. Para la adherencia al caucho se obtiene un valor de 49,4
15 kg/cm.

Ejemplo 3-8-

Sobre filamentos con un espesor de 1.200 denier, que constan de 850 hilos individuales de poli(para-fenil-
20 len-1,3,4-oxadiazol) se aplican con un rodillo de preparación una emulsión acuosa, que contiene 2,5% en peso de compuestos N-glicidílicos de acuerdo con la siguiente Tabla. La cantidad aplicada de compuesto N-glicidílico es regulada mediante la velocidad de rotación del rodillo. Los hilos son sometidos a un tratamiento térmico para el secado
25 del compuesto N-glicidílico a 250°C, después de lo cual

se produce de modo usual un cordoncillo retorcido. Este, análogamente al Ejemplo 1, es sometido a un tratamiento con un baño de inmersión RFL, siendo secada a 155°C y fijada a 225°C la mezcla RFL aplicada sobre el cordoncillo retorcido. Por lo demás se procede igual que en el Ejemplo 1.

Los valores de resistencia de adherencia logrados, tal como se determina según el ensayo U en el Ejemplo 1, están contenidos en las siguientes Tablas:

Ejemplo	Compuesto N-glicídico	Cantidad aplicada, porcentaje en peso	Adherencia a caucho, kg/cm ²
3	N, N, N', N'-tetraglicidil-para-fenilendiamina	0,10	53,6
4	igual que 3	0,05	51,2
5	igual que 3	0,005	11,9
6	igual que 3	0,20	47,7
7	igual que 3	1,35	45,7
8	N, N-diglicidil-para-aminofenolglicidil-éter	0,11	47,6
9	N, N, N', N'-tetraglicidil-4,4'-diamino-difenilmetano	0,10	52,8
10	N, N, N', N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil-2,2-propano	0,12	49,6

Ejemplo 11.

Se procede igual que en el Ejemplo 3, pero se utiliza un filamento a base de poli(para- y -meta-fenil-1,3,4-oxadiazol) (proporción entre para : meta = 5 : 1) con un título total de 1150 denier. No obstante, se suprime el tratamiento con el baño RFL. La cantidad aplicada de N,N,N',N'-tetraglicidil-para-fenilendiamina es de 0,14 % en peso. Para la adherencia al caucho se comprueba después del ensayo U un valor de 39,9 kg/cm².

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 13 de Mayo de 1974, bajo el Nº 6477/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

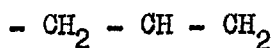
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
20

1ª.- Procedimiento para mejorar la adherencia al caucho de hilos resistentes a altas temperaturas a base de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos), caracterizado porque se prepara una solución o emulsión acuosa de un agente favorecedor de la adherencia constituido por un compuesto N-glicidílico o una mezcla de compuestos N-glicidílicos, se aplica la solución o emulsión acuosa obtenida sobre las fibras de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos) por medio de un rodillo aplicador, por paso a través de una cuba de inmersión, por rociado o por algún otro modo apropiado, regulando la cantidad de compuesto o compuestos N-glicidílicos aplicados de manera que oscile entre 0,001 y 10% en peso, referido al peso de los hilos, se seca y fija térmicamente la cantidad aplicada de agente favorecedor de la adherencia sobre los hilos, y, eventualmente, se someten los hilos recubiertos de agente favorecedor de la adherencia a un tratamiento subsiguiente con un baño de resorcina/formaldehído/látex.

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los compuestos N-glicidílicos comprenden los de la serie de compuestos mono- o poli-N-glicidílicos de aminas, imidas o amidas alifáticas o aromáticas que tienen por lo menos un grupo



0

unido al nitrógeno.

5

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración del compuesto o compuestos N-glicidílicos se ajusta de modo que la solución o emulsión contenga hasta 70%, ventajosamente hasta 50%, de dichos compuestos.

10

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el secado se realiza a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C, y la fijación térmica se efectúa a una temperatura comprendida en el intervalo de 190 a 250°C.

15

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la cantidad del compuesto o compuestos N-glicidílicos aplicados se regula de modo que se encuentre entre 0,05 y 5% en peso, referido al peso de los hilos.

20

6ª.- Procedimiento para mejorar la adherencia al caucho de hilos resistentes a altas temperaturas a base de poli(1,3,4-oxadiazoles aromáticos).

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

25

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

Madrid, 24. NOV. 1976

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder



18-11-76
VGD.