

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Registrado el Registro de patentes  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

467962

11	NUMERO	10	A1
21	467962		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	7 MAR. 1978		

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 12 230.1	19 de marzo de 1.977	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para la obtención de un elastómero termoplástico.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Manfred Beck, Jochen Schnetger, Volker Serini, Gottfried Pampus.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Los polímeros de segmento, por ejemplo del tipo ABA ( A= aromato de polivinilo, B = bloque de polímero dieno) tienen propiedades termoelásticas, es decir, plastifican a partir de 60°C y en la zona alrededor de los 180°C se pueden elaborar como un termoplasto. Al enfriar a temperatura ambiente poseen estos productos una elasticidad como caucho. Lo desventajoso es que debido a los bloques de aromato de polivinilo la plastificación y con ello el empeoramiento de los valores mecánicos se aprecian claramente en forma negativa a partir de los 50°C. Los ensayos para emplear  $\alpha$ -metil-estireno en lugar del estireno no han conducido hasta ahora a productos mejorados.

Los polímeros de bloque ABA se obtienen generalmente por copulación de aniones de bloque A/B con compuestos adecuados. Ejemplos para ello son los ésteres, epóxidos, cetonas, compuestos de halógeno, isocianatos, nitrilos y aldehidos.

Se buscan polímeros de segmento con propiedades similares al caucho que a temperatura más alta tengan aún resistencias suficientes. Esto no es solo importante para el uso a temperatura más alta sino también para la manipulación de los productos durante su fabricación. Contra más favorable sea, por ejemplo, la estabilidad térmica más alta se podrá seleccionar la temperatura de desmoldeamiento después del proceso de extrusión, es decir, se lograrán mayores rendimientos de las máquinas.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener cauchos termoplásticos con estabilidad térmica mejorada si se hacen reaccionar aniones de polímeros de bloque de aromato de vinilo-dieno ramificados con policarbonatos aromáti-



5 vinilbenceno bajo formación de microgel soluble, que lleva un gran número de grupos finales aniónicos. Su reacción con butadieno y estireno en secuencia arbitraria conduce, asimismo, a aniones S/B vivientes, altamente ramificados, que pueden reaccionar con los policarbonatos.

10 También por reacción de un anión de poliestireno lineal con una mezcla de butadieno y divinilbenceno se forman polianiones de estireno-butadieno ramificados (Publicación alemana DOS 2 535 801) que se pueden hacer reaccionar con policarbonatos.

15 Una reacción análoga es posible entre los aniones de polímero de bloque multiestrella, obtenibles según la publicación alemana DOS 2 521 200, y los policarbonatos. También aquí se obtienen productos nuevos con propiedades de uso mejoradas.

20 Otros ejemplos de aniones de polímero S/B ramificados se describen en la publicación alemana DOS 2 529 065. Aquí se preparan primeramente aniones de estireno/dienilo que entonces se ramifican con divinilbenceno. Los polímeros, así resultantes, se pueden, naturalmente, emplear también en la reacción con policarbonatos. El procedimiento reivindicado no está limitado solo a los procedimientos aquí ennumerados para la obtención de aniones de polímero S/B ramificados y su reacción con policarbonatos. Se puede emplear correspondientemente con cualquier anion de polímero ramificado arbitrario.

30 Se pueden obtener, por ejemplo, polímeros de bloque ramificados con ramales laterales de así llamados polímeros de bloque de transición. Estos se forman si A y B se polimerizan simultáneamente con ayuda de un iniciador mul-

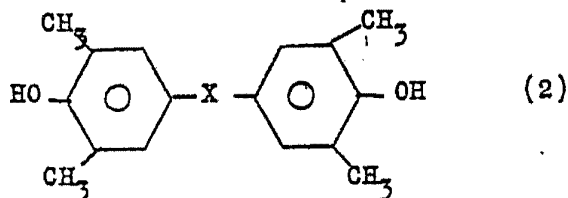
tifuncional. Aquí se forma primeramente un bloque B que hacia  
5 finales de la polimerización de B contiene cada vez más molé-  
culas A incorporadas hasta que finalmente, después de con-  
sumirse el monómero B, solo se copolimerizan monómeros A al  
bloque A puro. Se han descrito numerosas variantes de éste  
método. También estos aniones vivientes se pueden hacer reac-  
cionar con policarbonatos.

Es además conocido que la polimerización del  
10 butadieno con butilo de litio, en disolventes apolares, con-  
duce principalmente a enlaces 1,4. Si se quieren obtener pro-  
ductos con mayor proporción de enlaces 1,2 en el bloque bu-  
tadieno entonces esto es asimismo posible en forma conocida  
mediante adición de compuestos inertes polares, tales como  
éteres, aminas terciarias y otros.

15 Como disolventes para la obtención de los a  
aniones vivientes sirven los conocidos hidrocarburos inertes tales  
como pentano, hexano, ciclohexano, benceno y tolueno. También  
se pueden emplear las mezclas, asimismo con hidrocarburos iner-  
tes de punto de ebullición más bajo o más alto.

20 Como aromatos de vinilo adecuados del tipo A sean men-  
cionados como ejemplo: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, estirenos  
alquílicos, vinilnaftalina, Como dienos adecuados del tipo  
B sean mencionados como ejemplo: butadieno, isopreno, piperile-  
no. En los aniones vivientes, antes de la reacción con los po-  
25 licarbonatos, tienen los bloques de aromatos de vinilo A unos  
pesos moleculares de 5000 a 250.000 y los bloques de dieno B  
unos de 10.000 a 500.000. Tienen preferencia los aniones con  
un peso molecular del bloque A en la zona de 10.000 a 50.000  
y del bloque B en la zona de 20.000 a 80.000.

En los policarbonatos empleados se trata de policarbonatos aromáticos cuyas cadenas lineales se componen como mínimo en un 50% de unidades estructurales de fórmula (1), donde X significa C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo o -alquilideno. Los policarbonatos utilizables según la invención se obtienen de bisfenoles de fórmula (2),



donde X significa C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquileno o alquilideno, y esto en forma conocida.

Mediante el empleo simultáneo de bisfenoles que no están comprendidos bajo la fórmula (2) se obtienen copolicarbonatos en los cuales solo está contenida una parte, sin embargo como mínimo un 50% de unidades de fórmula (1).

En lugar de tales copolicarbonatos se pueden emplear también mezclas de policarbonatos de bisfenoles que no están comprendidos bajo la fórmula (2) si el contenido total en unidades de fórmula (1) en la mezcla no es inferior a un 50%.

Los policarbonatos utilizables según la invención se describen en las publicaciones alemanas DOS 2.063.050, 1.570.703, 2.211.956, 2.211 957 y 2.248.817.

Tienen preferencia los policarbonatos que se componen como mínimo en un 75% de unidades estructurales de fórmula (1). Tiene especial preferencia los policarbonatos que se componen solo de unidades estructurales de fórmula (1).

Las unidades de policarbonato de fórmula (1) se pueden basar, por ejemplo, en los siguientes bisfenoles:

bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano

1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-etano

5 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano

2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano

2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano

2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano

3,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano

10 3,3-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-pentano.

De estos bisfenoles tiene especial preferencia el 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano.

Ejemplos de bisfenoles que no están comprendidos bajo la fórmula (2), que se pueden utilizar para la obtención de los copolicarbonatos o bien para la obtención de los policarbonatos que no están comprendidos bajo la fórmula (2) son:

Hidroquinona

Resorcina

Dihidroxidifenilos

20 Bis-(hidroxifenil)-alcanos

Bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos

Bis-(hidroxifenil)-sulfuros

Bis-(hidroxifenil)-éteres

Bis-(hidroxifenil)-cetonas

25 Bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos

Bis-(hidroxifenil)-sulfonas

$\alpha, \alpha'$ -Bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos

así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

30 Estos y otros compuestos dihidroxiaromáticos adecuados

se describen en las patentes US 3.028.365, 2.999.835, 3.148.172, 3.271.368, 2.991.273, 3.271.367, 3.730.078, 3.014.891 y 2.999.846 y en la publicación alemana DOS 1.570.703.

Tienen preferencia:

- 5 Bis-(4-hidroxifenil)-sulfuro  
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano  
1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano  
2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano  
2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano  
10 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano  
 $\alpha, \alpha'$ -Bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno.

Tiene especial preferencia el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

- 15 Los policarbonatos pueden estar ramificados por la incorporación de reducidas cantidades de compuestos polihidroxi, por ejemplo, 0,05 hasta 2,0 moles-% (referido a los bisfenoles empleados). Policarbonatos de esta clase se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1.570.533, 2.116.974, 2.113.347, en las patentes británicas 885.442, 1.079.821 y en  
20 la patente US 3.544.514. Algunos de los compuestos de polihidroxi utilizables son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tris-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenil-metano, 2,2-bis-(4,4-(4,4'-di-hidroxidifenil)-ciclohexil)-propano,  
25 2,4-bis-(4-hidroxifenil-4-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2'-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, ácido 2,4-dihidroxibenzóico, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, 1,4-bis-(4',4"-dihidroxi-trifenil-metil)-benceno.

- 30 Los policarbonatos tienen por lo general pesos moleculares de 10.000 hasta 200.000, preferentemente 25000

hasta 100.000, con especial preferencia 20.000 hasta 60.000 (medido por dispersión de luz).

5 En principio se pueden hacer reaccionar también los aniones de polímero descritos con policarbonatos, que contengan menos de un 50 % de unidades estructurales de fórmula (1).

10 La reacción de los aniones de polímero con el policarbonato se efectúa en un tiempo muy breve si a la solución del polímero viviente se le agrega una solución del policarbonato de un disolvente inerte, pudiéndose proceder también en forma inversa. Preferentemente se emplean aquí los mismos disolventes que se necesitan para la obtención de los aniones de polímero. Pero también se pueden emplear otros siempre que su reactividad con los aniones de polímero sea tan reducida que se pueda desconsiderar en comparación con aquella con el policarbonato. Ejemplos para ello son los hidrocarburos halogenados muy poco reactivos. Los tiempos de reacción se encuentran preferentemente entre 0,5 y 360 min. Con especial preferencia se emplean 15 10 hasta 120 minutos, especialmente 30 hasta 60 minutos. El tiempo de reacción depende por lo demás de la viscosidad correspondiente de la solución y el procedimiento de mezcla puede influenciar las propiedades del producto.

25 La temperatura de la reacción con el policarbonato se puede seleccionar entre un amplio margen. En dirección hacia las temperaturas bajas la reacción está prácticamente limitada por la creciente viscosidad de la solución, hacia arriba por la presión de vapor del disolvente. Preferentemente se trabaja en la zona de 20 hasta 80°C, por razones prácticas tiene especial preferencia la temperatura de polimerización 30 bajo la que se obtuvieron los polímeros de bloque.

La cantidad de policarbonato a agregar depende de las propiedades deseadas en el producto final. La proporción molar entre el anión de polímero de bloque y el policarbonato se encuentra preferentemente entre 0,5 - 250:1. Esta proporción influye decisivamente las propiedades de los productos. La estabilidad térmica mencionada al principio se encuentra en proporciones superiores a 250 igual de baja que en los polímeros A/B normales, es decir, preparados con los copuladores conocidos. Si se baja la proporción de, por ejemplo, 230 a través de 110 a 7 entonces se aprecia una mejora creciente de la estabilidad térmica, por ejemplo, por la dureza Shore a 100°C. En igual forma se mejoran las propiedades mecánicas de los productos. Tiene preferencia el margen 20-1:1, siendo especialmente preferentes proporciones molares entre anión A/B: policarbonato de 15-1:1.

El aislamiento de los polímeros de segmento se puede realizar según métodos conocidos, por ejemplo, por un proceso de "Stripping" en el que se introduce simultáneamente vapor de agua y solución de polímero en agua caliente. Aquí se precipita el polímero en forma de grumos que, después de separar el agua, se elabora según métodos conocidos, tales como por ejemplo secado en vacío a temperatura más elevada o en secadores de tinta o en tornillos sin fin de secado. El polímero también se puede liberar directamente del disolvente en tornillos sin fin de evaporación.

Los polímeros se pueden modificar por hidrogenación de los enlaces dobles existentes en los bloques dieno y de los restos fenilo.

Los polímeros de segmento obtenidos según la presente

invención se pueden modificar, además, mediante adición de polí-  
meros conocidos. Así se deben mezclar, por ejemplo, con poliestireno,  
poliestireno modificado con caucho, o copolímeros de acetato  
de vinilo de etileno. Asimismo son posibles las mezclas con  
5 materiales de carga tales como ácidos silícicos de distintos  
orígenes, silicatos y otros minerales, serrín, hollín o fi-  
bras de vidrio, con colorantes, pigmentos, termoestabilizado-  
res, estabilizadores de la oxidación y de los rayos ultravio-  
10 letas y otros estabilizadores, plastificantes, lubricantes,  
agentes auxiliares de desmoldeo, aditivos que los hagan inin-  
flamables, tales como por ejemplo compuestos orgánicos halo-  
genados, óxidos de metal, sales de metal y fosfatos orgánicos.

Mediante adición de aceites se pueden hacer más blan-  
das las mezclas. Se pueden emplear aceites alifáticos, nafté-  
15 nicos o aromáticos. También es posible el empleo de aceites  
de poliolefinas y aceites de polidiolefinas. Además se pueden  
emplear ésteres alifáticos, aralifáticos y aromáticos de pun-  
to de ebullición más alto.

La estabilización de las mezclas se puede efectuar con  
20 los estabilizadores de caucho usuales, por ejemplo, del tipo  
de los fenoles de uno o varios núcleos alquilados o tioéteres  
de fenoles alquilados. Asimismo es posible la adición de com-  
puestos de efecto sinérgico, por ejemplo, del tipo de los  
ésteres del ácido tiobisalcánico y alquifenilfosfito.

25 Los polímeros se emplean para la fabricación de  
artículos de goma industriales, por ejemplo, suelas para zapa-  
tos, mangas, empaquetaduras, láminas y cintas de transporte.

#### EJEMPLO 1

30 Este ejemplo muestra la reacción de un polianión de  
estireno/butadieno, ramificado con divinilbenceno, con tetra-

metilbisfenol-A-policarbonato.

En un autoclave de vidrio, de 2 litros de capacidad, se introducen, bajo nitrógeno, 300 cc de tolueno y 100 cc de estireno desestabilizado. El contenido de agua de la mezcla era de  $< 1$  ppm. Después se activa mediante adición de 3,03 cc de n-butillitio (2 molar) a 25 - 30°C. Se deja subir la temperatura a 40°C y se agita durante 1 hora. En un segundo autoclave se introducen: 750 cc de tolueno, 5,9 cc de divinilbenceno industrial con un 60 % de divinilbenceno, destilado en vacío, 390 cc de butadieno y 0,3 cc de n-butillitio. Después de agregar el butillitio se impulsa el contenido del primer autoclave en el transcurso de 2 minutos al segundo autoclave. La temperatura inicial de 25 - 30°C se deja subir a 60 - 65°C y se deja reaccionar durante 3 horas. La transformación, referido a la suma de los monómeros, asciende a un 100 %. Al polímero aún vivo se le agregan ahora 66,6 g de tetrametilbisfenol-A-policarbonato (Abreviación MPC) como solución al 20 % en tolueno. El MPC presenta una viscosidad  $\eta_{rel}$  de 1,30, medido en cloruro metilénico, 0,5 g de polímero en 100 cc de disolvente. Este valor corresponde a un grado de polimerización medio de unos 60. Esta solución se había liberado previamente del agua por soplado con nitrógeno. Se agita durante una hora a 25 - 30°C y después de agregar los estabilizadores fenólicos se libera del disolvente por stripping con vapor de agua. El producto húmedo se seca en el armario secador a 80°. De los grumos obtenidos se prepara una placa prensada a 180°C. Los valores físicos medidos en ella se han resumido en la Tabla a continuación.

T A B L A 1

Ejemplo	F <sup>(1)</sup> (MPa)	D (%)	M 300/500%	H 20°	70°	100°	120°	150°	E 1 25/70	Str. (N)	F(80°) (MPa)	D(80°) (%)
1	14,4	765	3.4/7.3	62	56	48	38	20	63/54	115	3,1	475
2 (Comparación)	12,4	1010	1.9/2.9	61	50	23	12	-	64/56	80	0,9	565
3 (Comparación)	10,1	860	3.0/6.0	61	50	30	15	-	57/49	154	1,4	470
4	14,1	600	7.2/11.2	74	66	58	37	19	56/53	135	4,1	310

1) Abreviaciones: F = resistencia, D = alargamiento, M = módulo, H = dureza Shore A, E = elasticidad de rebote, Str = resistencia al ulterior rasgado según Pohle, F (80°) ó bien D (80°, F ó bien D, medidos a 80°C. Los valores se midieron en el anillo normalizado I según las prescripciones DIN 53403.

EJEMPLOS 2 y 3 (Comparaciones)

Análogo al ejemplo 1 se preparó un polímero de estireno/butadieno igual. Este se paró después de la polimerización sin adición de MPC, con metanol y después se elaboró (Ejemplo 2). En un ensayo paralelo se le agregaron a la solución parada del ejemplo 2 adicionalmente 20 phr de poliestireno 165 H (Fa. BASF-AG) y se elaboró entonces como descrito. La comparación de los valores físicos indica la superioridad de los productos obtenidos según la presente invención. Tanto la resistencia como los módulos se han mejorado, así como también la estabilidad térmica. Medido a 80°C, los productos de la presente invención tienen una resistencia a la rotura 2 a 3 veces mejorada. Por lo tanto a 100 - 120°C muestran los productos unas durezas según Shore-A considerablemente superiores, en comparación con los polímeros conocidos (Tabla 1).

EJEMPLO 4

Este ejemplo muestra una variante del ejemplo 1 en la que, también en gran escala, se puede gobernar la evacuación de calor.

5 En un autoclave de vidrio de 2 litros de capacidad se polimerizan bajo nitrógeno 91 g de estireno disueltos en 400 cc de tolueno seco mediante 3,03 cc de n-butillitio (2 molar) (transformación después de 1 hora:100 %). Después se calienta el autoclave a 50° y en porciones se impulsa una mezcla de 242 g de butadieno, 1,18 g de divinilbenceno industrial  
10 con 750 cc de tolueno bajo mantenimiento constante de la temperatura en el transcurso de 2 horas y se deja seguir reaccionando aún durante 1 hora. A la solución del polímero de estireno/butadieno vivo se le agrega una solución secada análogo al ejemplo 1 al 20 % de MPC ( $\eta_{rel} = 1,30$ ) en tolueno, conteniendo  
15 66,7 g de MPC y la mezcla se hace reaccionar durante 1 hora a 40-50°. El producto se aísla y elabora entonces como descrito en el ejemplo 1. Los valores mecánicos se han resumido en la Tabla 1.

#### EJEMPLO 5

20 A 80 cc de tolueno seco se le agregan, bajo nitrógeno, 0,6 cc de tetrahidrofurano y 2,4 cc de divinilbenceno industrial (contenido en DVB 32 %). Después se agrega, a 0°C, n-butillitio disuelto en hexano (0,4 mmoles) y la temperatura se eleva lentamente a 50°C. Después de 2 horas se dosifican  
25 primeramente 315 g de butadieno y, después de su polimerización, 185 g de estireno. Al polímero, aún vivo, se le agrega, después de un tiempo de polimerización total de 3 horas, una solución de 75 g de MPC ( $\eta_{rel} = 1,30$ ) en 375 g de tolueno. Después de agitar durante 1 hora a 50° se elabora en la forma  
30 usual y de los grumos de caucho se preparan cuerpos de muestra.

La comprobación mecánica dió los siguientes resultados.

F	D	M (300/500%)	H 23/70 / 100 / 120 / 150g
14,6	700	6,8/12.1	76/ 72 / 63 / 39 / 12

EJEMPLO 6

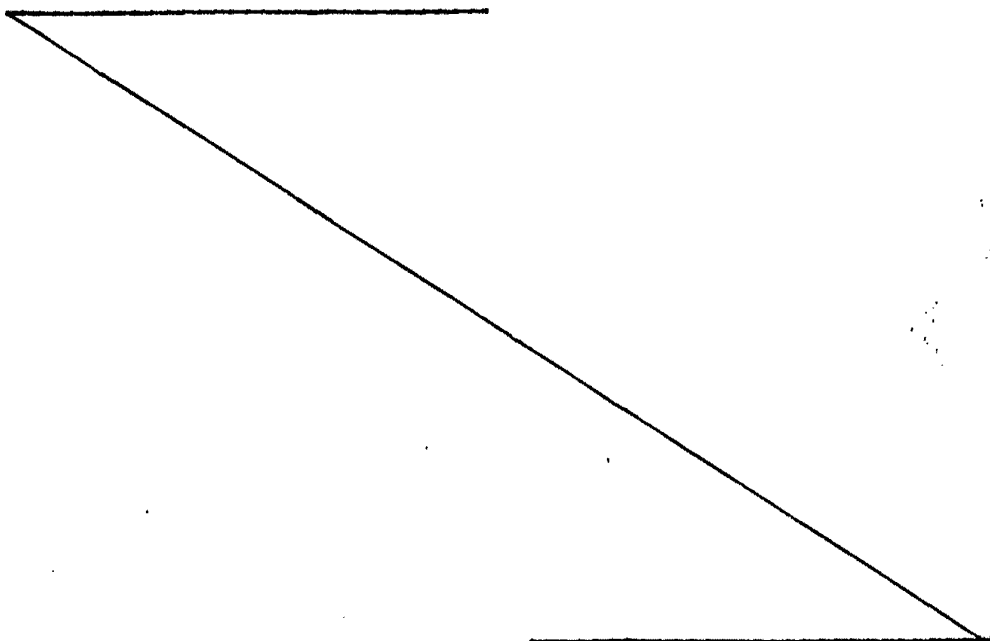
5                   Análogo al ejemplo 5 se prepara un polímero que, en lugar de 315 g de butadieno, contiene la misma cantidad de isopreno.

La comprobación del material dió los siguientes valores

10

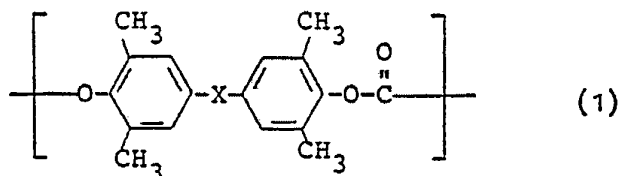
F	D	M(300/500)	H 20 / 70 / 100 / 120 / 150g
12,3	1100	4,9/8.7	60 / 54 / 46 / 32 / 12

15                   Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un elastó-  
mero termoplástico, caracterizado porque un anión de un polí-  
mero de bloque de vinil/dieno aromático, ramificado, se hace  
5 reaccionar con un policarbonato aromático, o con una mezcla  
de policarbonatos aromáticos, donde como mínimo un 50 % de las  
cadenas lineales del policarbonato, o de la mezcla de policar-  
bonatos, se componen de unidades estructurales correspondientes  
a la fórmula (1)



donde X significa un resto C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilenos o C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilideno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el policarbonato contiene como mínimo un 75%  
de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (1).

15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones  
1 y 2, caracterizado porque el policarbonato se deriva del 2,2-  
bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones  
1 a 3, caracterizado porque el policarbonato tiene un peso  
molecular de 10.000 a 200.000.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones  
1 a 4, caracterizado porque el tiempo de reacción es de 0,5  
hasta 360 minutos.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones  
1 a 5, caracterizado porque la reacción se efectúa a una tem-  
peratura de 20°C hasta 80°C.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la proporción molar entre el anión y el policarbonato es de 0,2: 1 a 250 : 1.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la proporción molar es de 15:1 hasta 1:1.

9.- Procedimiento para la obtención de un elastómero termoplástico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

17 MAR. 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. CÓRREZ AGUIRRE Y C<sup>IA</sup>  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

