

255663

P.- 19.291

A-45959 Case 17370
WMP (WMP)

9/13/1959



255663

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO".

=====

El presente invento se refiere a la manufactura de dióxido de titanio. Más particularmente, el invento se refiere a la manufactura de pigmento de dióxido de titanio por combustión de tetracloruro de titanio con oxígeno, en la mayor parte fuera del contacto con superficies fijas (esto es, estacionarias).

Es sabido desde hace mucho tiempo que el pigmento de dió-

255663



xido de titanio es plástico o adhesivo. En el procedimiento se forman rápidamente incrustaciones de dióxido de titanio en las paredes del reactor, produciendo finalmente obturaciones; cf. Muskat, Patente de EE.UU. nº 2.240.343 (1941);
5 Kraus et al., Patente de EE.UU. nº 2.619.434 (1952); Nutting, Patente de EE.UU. nº 2.670.272 (1954); Olson et al., Patente de EE.UU. nº 2.670.275 (1954); Nelson et al., Patente de EE.UU. nº 2.750.260 (1956); y Schaumann, Patente de EE.UU. nº 2.806.921 (1957), y este es uno de los principales inconvenientes del procedimiento.
10

El presente invento está basado en el descubrimiento de que la formación de incrustaciones de dióxido de titanio puede ser evitada en gran parte quemando la mezcla de combustión de tetracloruro de titanio y oxígeno prácticamente verticalmente hacia arriba en forma de corriente de chorro a través de una zona de reacción limitada por una pared de partículas grandes incandescentes cayendo en cascada. La corriente arrastra las partículas de la pared de la zona de -
15 reacción y se inflama así uniformemente. El gas arde en su mayor parte a medida que asciende a través de la zona que está rodeada de partículas que caen en cascada y así se forma pigmento de dióxido de titanio prácticamente fuera del contacto con cualquier superficie fija.
20

Como resultado, las incrustaciones que de otro modo se formarían en las paredes fijas, se forman en cambio en las partículas móviles de dióxido de titanio de tamaño grande, de modo que se evita en gran parte la necesidad de rascar o de eliminar de otro modo los depósitos de las paredes fijas. El dióxido de titanio depositado en las partículas se separa descargando del reactor las partículas grandes, clasifi-
25
30



255663

cándolas y devolviendo una cantidad apropiada de partículas menores para mantener prácticamente constante el tamaño y el volúmen de las partículas grandes en el reactor. La fracción desechada puede ser clorada para suministrar nuevo tetracloruro de titanio para el procedimiento. Por medio de este procedimiento hemos encontrado posible manufacturar pigmento de dióxido de titanio de calidad pigmentaria muy satisfactoria, evitando prácticamente por completo la formación de depósitos o incrustaciones de dióxido de titanio en la superficie interna del reactor.

El presente invento se explicará más detalladamente remitiendo al dibujo, que es una sección vertical (parcialmente esquemática) a través de la línea central de una forma de aparato en que puede llevarse a cabo.

El aparato consiste esencialmente en ladrillos refractarios muy vidriados 1 colocados de modo que delimiten un espacio de reacción cilíndrico 2, obturador basal de aluminio 3 conteniendo el canal de suministro de gas 4 que sale por el orificio 4a, entrada de gas de calefacción auxiliar 5 provista de válvula de cierre exterior (no mostrada), tubo de salida 6 a la atmósfera para la descarga de los productos de combustión y de las partículas grandes a un sistema de recuperación de productos (no mostrado), y tubo superior de entrada 7 conteniendo el alimentador en estrella 7a para la admisión de partículas grandes de dióxido de titanio. Los ladrillos refractarios 1 están encerrados en suficientes ladrillos aislantes 8 para reducir al mínimo las pérdidas de calor, y el conjunto está contenido en una envoltura cilíndrica de acero (no mostrada) cerrada en la parte superior con el disco de acero 9 que lleva la caperuza de acero 9a remo-

255663



vible rellena de cemento y en la parte inferior con el disco de acero 10 que lleva el zuncho 11 y la pestaña 12. El espacio de reacción 2 puede contener el cilindro de refrigeración 14 con abastecimiento de líquido. El gas de combustión se proporciona al reactor a través del conducto 4 en el obturador basal 3 desde un conducto 15 que está conectado al conducto principal 16 conteniendo una mezcla gaseosa de combustión de tetracloruro de titanio-oxígeno y al conducto principal 16a que suministra una mezcla variable de oxígeno y nitrógeno por la conducción ascendente 17 conteniendo la válvula de tres vías 18. El conducto 19, provisto del alimentador en estrella hermético al gas 20, conduce al conducto 15 y permite la admisión del dióxido de titanio u otras partículas grandes, refractarias e inertes, en la corriente gaseosa. El extremo inferior del conducto 15 está cerrado por la caperuza removible 21 hermética al gas, que permite eliminar convenientemente los sólidos del tubo 15. El obturador basal 3 está protegido contra un calor intenso por los ladrillos refractarios 22, colocados con cemento, y con los ladrillos aislantes 23.

El aparato se prepara para la operación cargando suficientes partículas de dióxido de titanio a través del alimentador en estrella 7a para formar un lecho de unos 30 cm. de profundidad, girando la válvula de tres vías 18 para admitir una mezcla conveniente de oxígeno-nitrógeno del conducto principal de oxígeno-nitrógeno 16a, suministrando monóxido de carbono a través de la tubería 5 e inflamando la mezcla gaseosa con un soplete elevado por el tubo 6 a través de una portezuela de él (no mostrada).

Se continúa la calefacción hasta que la temperatura -

255663



del reactor alcanza el valor normal de trabajo, unos 1200° C. Entonces la alimentación por el orificio inferior se regula cambia a una mezcla de combustión consistente principalmente en tetracloruro de titanio y oxígeno y el suministro de monóxido de carbono se ajusta o se corta. Puede hacerse circular un fluido frío, por ejemplo tetracloruro de titanio, por el cilindro de refrigeración para eliminar el calor en exceso. Se varía la velocidad del chorro. Las partículas barridas así del reactor se devuelven como se muestra más abajo. La corriente que entra por el orificio 4a - arrastra hacia arriba las partículas de la parte central - del reactor dejando la zona central 24 donde el tetracloruro de titanio y el oxígeno reaccionan prácticamente por completo. Además, la corriente, siendo turbulenta, arrastra partículas incandescentes grandes de la parte debajo - e inferior del cráter que así se forma. La corriente se expande y por consiguiente se decelera a medida que asciende y la velocidad del gas se ajusta de modo que la pared en cascada sea por lo menos suficientemente alta para rodear la zona de reacción. Se usa de preferencia una velocidad gaseosa superior para que por lo menos algunas de las partículas grandes tengan velocidad suficiente para barrer el final del reactor y evitar allí igualmente la adhesión de dióxido de titanio.

El arrastre de partículas grandes por la corriente lleva la temperatura del gas a la zona de nucleación (aproximadamente 750-800° C) e inflama el gas uniformemente. Este efecto de calefacción está suplementado por el calor radiado de las paredes del cráter y de la parte superior del reactor. La combustión de la mezcla gaseosa transcurre rá-

255663



pidamente, elevándose la temperatura de la mezcla a 1000-
1400° C a unos pocos centímetros del orificio 4a, los pro-
ductos de reacción (principalmente dióxido de titanio y clo-
ro) abandonan el reactor a velocidad baja y alta temperatura.

5 Cálculos basados en el área de la sección transversal
del espacio efectivo de reacción como se indica en el dibu-
jo a varios niveles basados en una velocidad gaseosa real -
de entrada de 51,8 m/seg a 300° C indican que la velocidad
de la corriente aumenta ligeramente a medida que la corrien-
10 te pasa a través de la parte inferior del reactor y luego -
decrece a medida que crece el diámetro del cráter, descen-
diendo la velocidad de la corriente gaseosa hasta unos 90 a
120 cm. por segundo a la altura del orificio de descarga. -
Medidas de temperatura usando termopares embutidos en la pa-
15 red del reactor indican que la mayoría, si no todo, el te-
tracloruro de titanio reacciona en unos 20 a 30 cm. del ori-
ficio de entrada.

En el dibujo, las partículas que se mueven hacia aba-
jo que son suficientemente compactas para formar una pared
20 en cascada (y las partículas estáticas estrechamente compac-
tas del fondo) se muestran en perfil; las partículas que se
mueven hacia arriba y las partículas que se mueven hacia --
abajo completamente o en gran parte en suspensión gaseosa -
están representadas por flechas. Las flechas formadas por -
25 trazos representan trayectorias de partículas que pueden pe-
ro no precisan ocurrir según el presente invento.

La formación de paredes en cascada está facilitada por
ser el diámetro del reactor grande en comparación con el diá-
metro del orificio de entrada, nuestro trabajo hasta la fe-
30 cha indica que la razón del área de la sección transversal -

255663



del reactor al área de la sección transversal del orificio de entrada debe ser por lo menos de alrededor de 10:1 y mejor en exceso sobre 15:1 ya que esto permite la formación de una pared en cascada más alta y más gruesa. El volúmen de las partículas grandes en el reactor debe ser suficiente para permitir la formación de una pared en cascada alrededor de prácticamente toda la zona en que tiene lugar la combustión del tetracloruro de titanio. La pared puede ser más alta sin inconveniente aparente, pero hasta ahora no hemos encontrado que sea necesaria una altura de pared de más de 63.5 cm. La manera más conveniente de hallar la mínima altura eficaz de pared para cualquier condición operatoria dada es hallada convenientemente por ensayo, siendo la mínima altura eficaz de pared aquella con la cual no ocurre en la superficie del reactor alrededor de la zona de combustión ningún depósito importante.

La mínima velocidad inicial eficaz de la corriente en cualquier caso depende principalmente del diámetro del reactor, la longitud del reactor y el diámetro medio de las partículas grandes arrastradas a la corriente. Esta mínima velocidad eficaz se halla igualmente del modo más conveniente por ensayo, siendo una buena velocidad inicial aquella a la cual se proyectan suficientes partículas contra el extremo del reactor con fuerza barredora para mantenerla limpia de depósitos de pigmento. No obstante, el invento en sus más amplios aspectos no depende del uso de velocidades iniciales altas, puesto que es factible eliminar con rascadores estas incrustaciones. Además, está dentro de las miras de este invento tener el reactor en operación durante un periodo de tiempo a menores velocidades de chorro, permitiendo que se

255663



formen incrustaciones de dióxido de titanio en la parte superior del reactor y tener después el reactor en operación a alta velocidad de horro hasta que hayan sido barridas las incrustaciones.

5 Las partículas que rebosan de la pared en cascada por el tubo de salida 6 (o que son barridas a través de él por la corriente gaseosa que sale) se reemplazan intermitentemente o, mejor, continuamente. Las partículas de reemplazo pueden introducirse como parte de la mezcla de combustión
10 de tetracloruro de titanio-oxígeno a través de los conductos 19 y 15, como se muestra en el dibujo, pero generalmente es más simple introducirlas desde la parte superior a -- través del conducto 7 y por consiguiente es preferible este método. La temperatura de las partículas devueltas debe adap
15 tarse a las necesidades del procedimiento. Cuando se introducen las partículas desde arriba, pueden introducirse a temperatura ambiente, para proporcionar refrigeración en la parte superior del espacio de reacción. En los tipos de combustión que demandan un calor auxiliar, las partículas pueden
20 introducirse calientes.

Cae dentro del alcance del invento introducir el tetracloruro de titanio y el oxígeno por separado, como chorros adyacentes, que se mezclan dentro de la zona de reacción.

25 Las partículas de reemplazo más convenientes son las partículas grandes recuperadas del reactor, de las cuales se separan las fracciones de mayor tamaño para mantener prácticamente constantes el tamaño medio y el volumen total de las partículas del reactor. Si se desea, las partículas de reemplazo pueden ser partículas de dióxido de titanio grandes que
30 han sido molidas o pueden ser otros materiales refractarios

255663



inertes, por ejemplo sílice o alúmina con o sin un revesti-
miento de dióxido de titanio. Nosotros preferimos emplear -
partículas grandes recicladas porque estas partículas son -
esféricas y por tanto caen en cascada fácilmente, y, siendo
5 esencialmente dióxido de titanio puro formado por deposición
de dióxido de titanio sobre partículas de dióxido de titanio
más pequeñas, no introducen impurezas.

Nuestra convicción actual es que las partículas meno-
res de unas 65 mallas tienen un momento demasiado pequeño -
10 para ser eficaces como agentes barredores y que las partícu-
las mayores de unas 10 mallas tienden a permanecer estáticas
en el fondo del reactor. Por consiguiente, preferimos devol-
ver al reactor partículas en la zona de -10 a + 65 mallas y
enviar el resto a cloración.

15 La corriente está compuesta principalmente de tetra-
cloruro de titanio y oxígeno como principales componentes --
productores del pigmento, pero puede contener componentes
adicionales tales como los que han sido empleados hasta aho-
ra en la manufactura de dióxido de titanio por combustión de
20 haluros de titanio. Así, el gas puede contener cantidades pe-
queñas de tricloruro de aluminio, tetracloruro de silicio, -
tricloruro de antimonio y cloruro de cromo para modificar las
propiedades del pigmento producido. Además, el gas puede con-
tener nitrógeno, uno o más de los gases nobles, dióxido de
25 carbono u otro gas inerte como diluyente para moderar la reac-
ción y puede contener pequeñas cantidades de vapor de agua,
monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos, éteres, éste-
res, etc., como agentes de nucleación o para proporcionar ca-
lor suplementario.

30 En la práctica, hemos encontrado fácilmente realiza-



ble producir pigmento de alta calidad por el uso de tetra-
cloruro de titanio y oxígeno solos o en mezcla con una peque-
ña cantidad de cloruro de aluminio como promotor del rutilo.

5 Cae dentro del alcance del invento introducir cada uno
de los componentes gaseosos separadamente, bien a través de
orificios concéntricos o bien a través de orificios coloca-
dos en estrecha yuxtaposición. En cualquiera de los casos,
las diversas corrientes se mezclan de forma que cuando reac-
cionan forman esencialmente una corriente. Una ventaja par-
10 ticular del invento, sin embargo, es que todos los gases --
pueden ser mezclados previamente y suministrados al reactor
como una mezcla de reacción homogénea única. El gas es sumi-
nistrado al reactor a una temperatura por debajo de su punto
de reacción (aproximadamente 700° C) y de preferencia por de-
15 bajo de 500° C y la velocidad de la corriente gaseosa nece-
saria para formar un chorro es notablemente mayor que la ve-
locidad de propagación de la llana a su través. Como resulta
do, hay poca tendencia a formarse incrustaciones de dióxido
de titanio en la salida del orificio.

20 El invento se describirá más aún con los ejemplos que
siguen. Estos ejemplos ilustran el invento y no deben ser -
interpretados como limitaciones del mismo.

EJEMPLO 1

25 Lo que sigue ilustra la preparación de pigmento de dió-
xido de titanio en un reactor puesto en comunicación con la
atmósfera quemando tetracloruro de titanio con oxígeno en una
zona de reacción limitada por una pared de partículas incan-
descentes grandes de dióxido de titanio que caen en cascada.
30 En el procedimiento, el gas de combustión es admitido verti-



calmente hacia arriba en forma de corriente que tenga una velocidad inicial suficiente para proyectar al menos parte de las partículas grandes contra la parte superior del reactor con fuerza varredora.

5 El aparato usado corresponde al mostrado en la Figura 1, excepto en que se omitió el cilindro de refrigeración 14.

El reactor (el área tubular definida por el ladrillo refractario) tenía un diámetro interior de 15 cm y era de 63,5 cm de altura (desde el extremo del orificio basal de entrada hasta el revestimiento de cemento de la caperuza). El obturador basal conteniendo el tubo principal de entrada de gas y el tubo lateral de suministro de monóxido de carbono tenía 1,3 cm. de diámetro y el tubo que se extiende verticalmente hacia abajo a través de la caperuza para cargar -
10 partículas grandes de dióxido de titanio tenía 1,9 cm. de diámetro. La razón del diámetro del reactor al diámetro del orificio de entrada fué entonces 12:1. El tubo de descarga tenía 3,8 cm. de diámetro interior, su línea central cortaba la pared del espacio de reacción 41 cm. por encima del -
15 nivel del orificio de entrada de $TiCl_4-O_2$. Los ladrillos refractarios estaban rodeados de 23 cm. de ladrillo aislante y contenían calentadores eléctricos y termostatos.

El aparato se calentaba previamente con lentitud a 300° C con los calentadores eléctricos. Se añadían entonces 5450 g
25 de partículas grandes de dióxido de titanio a temperatura ambiente con el siguiente análisis por cribado:



10000000

Malla	(Tyler patrón)	% en peso
	+ 14	16.5
5	-14 + 20	44.4
	-20 + 28	24.5
	-28 + 35	9.4
	-35 + 65	4.5
	-65	0.6
10	Total	99.9%

Se continuó la calefacción admitiendo N_2-O_2 por el orificio inferior y CO por el orificio lateral; la velocidad de admisión de los gases era suficiente para mantener las partículas grandes de dióxido de titanio en movimiento sin sacarlas del reactor. El interior se observaba quitando el tubo 7 y mirando por la caperuza. Cuando la temperatura alcanzó $1200^\circ C$, la alimentación del orificio inferior se cambió a una mezcla homogénea de $TiCl_4-O_2$ (razón molar 1:1,1) a $300^\circ C$ conteniendo 2% de $AlCl_3$ respecto al peso de $TiCl_4$ y se ajustó el flujo de $CO-O_2$ para mantener la temperatura del lecho, mostrada por un termopar, a $1200^\circ C$. La velocidad de la mezcla se ajustó a 400 litros por minuto p y t normales, equivalente a una velocidad real a través del orificio de unos 120 metros por segundo a $300^\circ C$ y la mezcla de reacción se inflamó en forma de corriente rodeada por una pared de partículas grandes de dióxido de titanio cayendo en cascada.

Durante la realización, se añadieron sólidos de tamaño grande reciclados correspondientes a los añadidos inicialmente y teniendo una temperatura de menos de $250^\circ C$, a través del orificio superior a la velocidad de 300 grs./minuto y otros

255863



partículas grandes eran barridas del reactor a la velocidad de 450 grs/minuto por la suspensión gaseosa de dióxido de titanio pigmentario que salía por el extremo de descarga. Un cálculo del balance de materiales hecho al final de la operación mostró que esta velocidad de adición era suficiente para mantener prácticamente constante el volumen de sólidos de tamaño grande en el reactor.

La operación se continuó durante cuatro horas. Al cabo de este tiempo se habían añadido al reactor 72,5 Kg. de partículas grandes, se habían descargado de él 108 Kg de partículas grandes, se habían quemado 185,7 Kg de $TiCl_4$ -- (conteniendo 4,5 Kg de $AlCl_3$) y se habían recogido 43 Kg de pigmento de dióxido de titanio teniendo la intensidad de tinte satisfactoria de 1620 Br₃, determinada por el método de la National Lead Co.

El aparato se enfrió y se inspeccionó. El interior estaba prácticamente libre de incrustaciones de dióxido de titanio y evidentemente podía haber estado en operación indefinidamente.

Los cálculos mostraron que 55,4% del tetracloruro de titanio se convirtió en dióxido de titanio pigmentario. El resto se convirtió en partículas grandes, a la velocidad de unos 150 g/minuto.

La velocidad de la corriente del chorro era suficiente para proyectar una proporción suficiente de las partículas grandes contra la parte superior del reactor con efecto de barrido para eliminar las incrustaciones de dióxido de titanio en cuanto se formaban. La mayor parte de las partículas cayeron de nuevo para volver a formar las paredes del cráter en que se oxidaba el tetracloruro de titanio y el resto fue-

255663



ron barridas del reactor por la suspensión gaseosa de dióxido de titanio.

EJEMPLO 2

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el gas de combustión contenía 1% de cloruro de aluminio respecto al peso del tetracloruro de titanio. Se obtuvo pigmento de buena calidad sin evidencia de acumulación de pigmento en el reactor.

10

EJEMPLO 3

 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el tetracloruro de titanio se suministró a la zona de reacción como un rociado líquido pulverizado administrado por un tubo que pasaba a través de la caperuza 2l del reactor y terminaba en el orificio 4a que fué ligeramente agrandado para con-
15 tener el pulverizador. La temperatura del tetracloruro de titanio fué 90° C y la temperatura del oxígeno fué 300° C.

 Se requirió una cantidad de Co mayor que en el Ejemplo
20 1 a causa de la acción refrigeradora del $TiCl_4$ líquido.

 Se obtuvo pigmento de calidad satisfactoria sin formación de depósitos de dióxido de titanio en el reactor. Evidentemente las gotitas se volatilizaban y formaban una corriente unitario con el oxígeno circundante que adquiría velocidad y sufría combustión prácticamente del mismo modo que
25 la corriente gaseosa del Ejemplo 1.

 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 26 de Marzo de 1959, bajo el Número 802.181, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
30



255232

- N O T A -

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

1º. - Un procedimiento para la fabricación de pigmento de dióxido de titanio, que comprende quemar tetracloruro de titanio con oxígeno en esencia verticalmente hacia arriba - en forma de corriente de chorro, a través de una zona de reacción limitada por una pared de partículas de dióxido de titanio de tamaño excesivo incandescentes y que caen hacia abajo en cascada, con lo cual se forma pigmento de dióxido de titanio en esencia fuera de contacto con superficies fijas.

2º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque el tetracloruro de titanio y el oxígeno se introducen en un reactor vertical que tiene un extremo inferior de entrada del reactivo y un extremo superior de descarga -- del producto, teniendo la corriente de chorro velocidad suficiente para arrastrar las partículas de dióxido de titanio incandescentes, de tamaño excesivo desde una parte inferior de la pared y para barrer partículas pigmentarias de dióxido de titanio a través del extremo de descarga del reactor.

3º. - Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la corriente de chorro tiene una velocidad -- inicial suficiente para proyectar las partículas de dióxido de titanio contra el extremo de descarga de la zona de reacción, con lo cual cualquier dióxido de titanio adherente es barrido de ella.

255668



5 4º. - Un procedimiento según los puntos 2º o 3º, caracterizado porque las partículas de dióxido de titanio de tamaño excesivo son eliminadas del reactor a una velocidad suficiente para mantener el volumen de partículas de dióxido de titanio de tamaño excesivo en dicho reactor sustancialmente constante.

10 5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque las partículas de dióxido de titanio de tamaño excesivo son sustancialmente esféricas.

15 6º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque las partículas de dióxido de titanio de tamaño excesivo se forman en la zona de reacción por depósito de dióxido de titanio sobre partículas de dióxido de titanio menores.

20 7º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el tetracloruro de titanio y el oxígeno entran cada uno en la zona de reacción a una temperatura menor de 500º C.

25 8º. - Un procedimiento según el punto 7º, caracterizado porque por lo menos parte de las partículas de tamaño excesivo se devuelven a dicho reactor a una temperatura menor de 250ºC.

30 9º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el tetracloruro de titanio y el oxígeno se admiten a la zona de reacción como mezcla de combustión homogénea previamente formada.

10º. - Un procedimiento para la fabricación de pigmento de dióxido de titanio.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

255663



representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, - 9 MAR. 1968

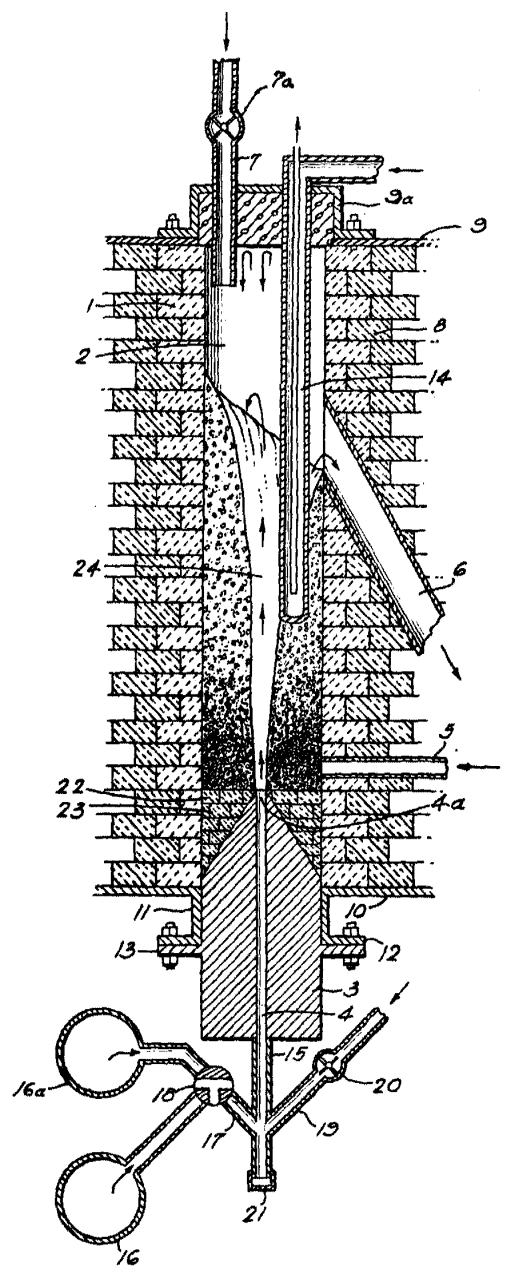
P.A.

Alberto Elgueta
[Handwritten signature]

MIG / [Handwritten signature]



255333



Handwritten signature or text, possibly 'W. H. ...' and 'Patent'.