

PATENTE DE INVENCION

Case 31-D.

345688



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HOMOPOLIMEROS  
DE 1,3-BUTADIENO".-

-----

*Solicitante:* THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad nor-  
teamericana, residente en Akron 17, Ohio, EE.UU. de A.

-----

Esta invención se relaciona con la producción de homopolímeros de 1,3-butadieno (al que se hace referencia aquí por butadieno). La producción se lleva a cabo mediante polimerización mediante catalizadores a base de litio.

5.



# 345688

Al perfeccionarse la tecnología de polimerización de butadieno, ha habido una demanda de éstos con mayor pureza, porque se ha comprobado que ciertas impurezas presentes en las corrientes de butadienos comerciales modifican el polímero producido y consumen excesivas cantidades de catalizador.

5.

Esta invención se relaciona con la polimerización discontinua o continua de un butadieno de elevada pureza que ordinariamente no contiene más impurezas que las seguidamente indicadas, siendo esencial que la cantidad de impurezas sea tan reducida que cualesquiera que sean aquéllas no ejerzan más efecto, aditiva o sinérgicamente, sobre la polimerización que el producido por cualquiera de los siguientes modificadores, cuando se encuentran presentes en la proporción señalada en la siguiente lista, produciendo tales proporciones de los diferentes monómeros unos resultados sustancialmente equivalentes:

10.

15.

20.

|  |                    |
|--|--------------------|
| 1,2-butadieno                          | no más de 400 ppm* |
| Alfa-acetilenos (como vinil acetileno) | no más de 100 ppm* |
| Carbonilos (como metilacetona)         | no más de 200 ppm  |
| Propadieno                             | no más de 50 ppm   |

25.

\*ppm indica partes por millón en peso, basado en el peso del 1,3-butadieno.

Para ser específicos, usaremos como medida del efecto de cualquiera de estas impurezas el ejercido por una determinada proporción de 1,2-butadieno. Así, la invención se relaciona con la polimerización de un 1,3-butadieno.

30.



30

- tadieno de elevada pureza que no contiene más 1,2-butadieno, alfa-acetileno, carbonilo o propadieno que el que ejerza un efecto modificador total igual a 400 ppm de 1,2-butadieno, en virtud de lo cual, usando una temperatura máxima de 100°C, por lo menos, durante la polimerización, se produzca polibutadieno con un índice de recuperación según el plastómetro de placas paralelas (explicado más adelante) de 0,75 mm, por lo menos. La polimerización se lleva a cabo ordinariamente en presencia de un líquido que sea inerte respecto al catalizador, pero la presencia de tal líquido no es esencial.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que la distribución de pesos moleculares del polímero es función de la temperatura de polimerización. A inferiores temperaturas de polimerización, la distribución de pesos moleculares del polímero es más estrecha que la obtenida a elevadas temperaturas de polimerización. Así, en la producción de homopolímeros a partir de butadieno de elevada pureza, si la temperatura máxima no alcanza más de 100°C, aproximadamente, el homopolímero será de un tipo al que generalmente se hace referencia como dotado de fluidez en frío. La fluidez en frío es característica de los polímeros que presentan un índice de recuperación, según el plastómetro de placas paralelas, inferior a 0,75 mm aproximadamente, cuando se mide por ASTM D-926-56 de 1961. A temperaturas superiores de polimerización y preferiblemente a temperaturas de 63°C y mayores, se obtienen homopolímeros de butadieno con más amplia distribución de pesos moleculares, que generalmente son del tipo denominado polímeros sin fluidez en frío, significando que
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



a las temperaturas habituales de almacenamiento no fluyen en ningún grado sustancial, lo cual es cierto en polímeros que presentan un índice de recuperación, según el plastómetro de placas paralelas, superior a

5. 0,75 mm. Al incrementarse la temperatura máxima de polimerización, aumenta el índice de recuperación.

Los homopolímeros de esta invención son sustituyentes adecuados de los homopolímeros actualmente disponibles y sus amplias distribuciones de pesos moleculares les proporcionan excelentes propiedades. Sus vulcanizados tienen aplicación en neumáticos, artículos mecánicos de caucho, etc.

- 10.

La polimerización de butadieno usando catalizadores a base de litio se describe en la patente británica nº 817.693, cuya patente se incluye aquí como referencia para la descripción de tales catalizadores y su uso en reacciones de polimerización.

- 15.

Con referencia al dibujo adjunto:

- 20.

Las figuras 1 y 2 son gráficos de curvas de distribución de pesos moleculares; y

La figura 3 es una composición realizada por superposición de las figuras 1 y 2.

- 25.

Las curvas fueron normalizadas y desplazadas de manera que los pesos moleculares máximos cayesen en la misma línea de referencia, lo que se identifica por MAXIMO, (indicado en los gráficos por la flecha vertical). Los gráficos se realizaron trazando en ordenadas el porcentaje (en peso) de los polímeros de cada peso molecular en cada muestra ensayada, contra la unidad de cómputo 1/2 de CPG para tal muestra, en abscisas.

- 30.

345688

30



Ejemplo 1

Este ejemplo se relaciona con la homopolimerización de dos butadienos de diferentes composiciones aquí identificados por Monómeros A y B, cuyos análisis se indican en la Tabla I. Cada butadieno fué polimerizado por cargas a tres temperaturas de polimerización máximas sucesivamente mayores, indicándose en la Tabla II el efecto de estas diferentes temperaturas sobre las distribuciones de pesos moleculares y otras diversas propiedades de los polímeros.

Tabla I

Análisis de monómeros

| <u>COMPONENTE</u>           | <u>Monómero A, % en peso</u> | <u>Monómero B, % en peso</u> |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Propeno                     | 0,0326                       | 0,0028                       |
| Propadieno                  | 0,0025                       | 0,0011                       |
| n-butano                    | 0,0036                       | 0,0028                       |
| 1-buteno e i-buteno         | 0,5410                       | 0,4021                       |
| Propino (metilacetileno)    | 0,0028                       | 0,0022                       |
| <u>trans-2-buteno</u>       | 0,1183                       | 0,0997                       |
| <u>cis-2-buteno</u>         | 0,0078                       | 0,1435                       |
| 1,3-butadieno               | 99,2883                      | 98,7050                      |
| 1,2-butadieno               | ✕                            | 0,4320                       |
| Butino-1 (etilacetileno)    | ✕                            | 0,0499                       |
| 2-metil-1-buteno            | ✕                            | 0,0166                       |
| Acetileno vinílico          | 0,0033                       | 0,0044                       |
| Butino-2 (dimetilacetileno) | ✕                            | 0,1340                       |
| ✕ No determinado.           |                              |                              |



- El concepto de polímeros vivos ha sido descrito en la literatura. Los polímeros de litio continúan desarrollándose hasta que se agota el suministro de monómero o se inactiva la cadena de polímero de litio por efecto de las impurezas. "Extinción" es un término usado para definir la inactivación de la cadena polimérica de litio y su empleo se limita generalmente a significar algún compuesto que no sea un agente de detención. Los butadienos impuros contienen uno o más de los agentes de extinción (propadieno y acetilenos) anteriormente enumerados, los cuales actúan como modificadores de la polimerización que producen una superior fracción de polímero de bajo peso molecular.
5. A temperaturas inferiores a 50°C aproximadamente, las polimerizaciones de butadieno proceden de manera controlable, usándose concentraciones de monómero del 30% ó inferiores. La velocidad de polimerización se acelera rápidamente al aumentarse las temperaturas. Las velocidades de polimerización pueden incrementarse también aumentando la concentración de monómero. Se ha observado también que se obtienen unas velocidades de polimerización más rápidas en el butadieno de elevada pureza, debido al hecho de que la extinción es reducida al mínimo y sustancialmente todo el catalizador permanece activo a lo largo de la polimerización.
10. 15. 20. 25. 30.

Los adjuntos dibujos muestran que la distribución de pesos moleculares de los polímeros de butadieno aumenta rápidamente con incrementadas



- temperaturas de polimerización en el butadieno de elevada pureza y en un grado mucho menor en el butadieno de inferior pureza. Las curvas de distribución de pesos moleculares se obtuvieron mediante el uso de un cromatógrafo de penetración de gel (CPG) fabricado por Waters Associates, de Framingham, Massachusetts (Estados Unidos) y el método de determinación es descrito por Adams, Farhat y Johnson en INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY (Product and Research Development Section), Vol. V, pág. 126 (junio de 1966).
- 5.
- 10.

- Las curvas de la figura 1 se obtuvieron de homopolímeros producidos a partir de butadieno de elevada pureza identificado como Monómero A y las curvas de la figura 2 se obtuvieron de homopolímeros producidos a partir del butadieno menos puro identificado por Monómero B. Se realizaron tres diferentes polimerizaciones con cada monómero, indicándose las temperaturas máximas de polimerización para las diferentes curvas en los dibujos y en la Tabla II. Cada una de las curvas fue normalizada y se realizó un desplazamiento de acuerdo con las necesidades, de manera que el máximo en cada caso cayese sobre la línea identificada por MAXIMO (indicada por la flecha vertical).
- 15.
- 20.
- 25.

- Las porciones de los gráficos correspondientes a las fracciones de bajo peso molecular de los polímeros indican que un butadieno de elevada pureza produce fracciones polímeras de bajo peso molecular en cantidades aproximadamente iguales a la
- 30.



mitad de la producida por el uso del butadieno menos puro. El incremento se debe a la extinción de las cadenas del polímero B.

- La figura 3 incluye los trazados correspondientes a distribuciones de pesos moleculares CPG para los seis polímeros. Las flechas indican las porciones de las curvas que muestran las cantidades de polímeros de inferior y superior peso molecular, indicadas por las flechas inclinadas respectivamente, que constituyen los respectivos polímeros A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y B<sub>3</sub>.

En la figura 1:

- 5.  $\nabla$  , significa la curva de distribución de pesos moleculares del polímero A<sub>1</sub>, con una temperatura máxima de polimerización de 46,1°C.
- 10.  $\triangle$  , significa la curva de distribución de pesos moleculares del polímero A<sub>2</sub>, con una temperatura máxima de polimerización de 121°C.
- 15.  $\circ$  , significa la curva de distribución de pesos moleculares del polímero A<sub>3</sub>, con una temperatura máxima de polimerización de 177°C.
- 20.

En la figura 2:

- 25.  $\text{hexagon}$ ,  $\text{diamond}$  y  $\square$  , significan las curvas de distribución de pesos moleculares de los polímeros B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y B<sub>3</sub> , con temperaturas máximas de polimerización de 48,9°, 129,8° y  $> 190,8^\circ\text{C}$ , respectivamente.

En la figura 3, al ser esta una superposición de las anteriores, las diferentes curvas tienen iguales significados que en las figuras 1 y 2.

- 30. Se produce un incremento en las fracciones

345688



polímeros de bajo peso molecular al aumentar las temperaturas de polimerización para un butadieno especificado, lo que indica que la velocidad de la reacción de extinción es más sensible a la temperatura que el ritmo de polimerización.

5.

De mayor significación es el gran incremento en las fracciones de elevado peso molecular del polímero, Polímero A3, producidas a partir de butadieno de elevada pureza a elevada temperatura. El Polímero A2 muestra una mayor fracción de elevado peso molecular que el Polímero A1. El efecto de la polimerización sobre los polímeros B obtenidos a partir del butadieno menos puro es relativamente insignificante.

10.

15.

Los datos señalados en la Tabla II derivan de los usados en el trazado de las Figuras 1 a 3.

Tabla II

Distribuciones de pesos moleculares de homopolímeros de butadieno

20.

| <u>Cómpu-<br/>tos</u><br><u>CPG</u> | <u>Peso mo-<br/>lecular</u> | <u>Polímero</u><br><u>A3<del>7</del></u> | <u>Polímero</u><br><u>B3<del>7</del></u> | <u>Polímero</u><br><u>A1<del>7</del></u> |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|--|--|
| 22                                  | 4.220.000                   | 8.693                                    |  |  |
| 22.5                                | 3.220.000                   | 11.044                                   |  |  |
| 23                                  | 2.460.000                   | 10.779                                   |  |  |
| 23.5                                | 1.879.000                   | 13.679                                   |  |  |
| 24                                  | 1.435.000                   | 14.780                                   |  |  |
| 24.5                                | 1.096.000                   | 18.829                                   | 2.641                                    |  |
| 25                                  | 837.000                     | 21.854                                   | 5.097                                    | 4.051                                    |
| 25.5                                | 639.000                     | 23.713                                   | 9.323                                    | 9.476                                    |



Tabla II (continuación)

Distribuciones de pesos moleculares de  
homopolímeros de butadieno

| <u>Cómputos<br/>CPG</u> | <u>Peso mo-<br/>lecular</u> | <u>Polímero<br/>A3**</u> | <u>Polímero<br/>B3**</u> | <u>Polímero<br/>A1**</u> |                |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|
| 26                      | 488.000                     | 23.809                   | 17.646                   | 15.137                   |                |
| 26.5                    | 373.000                     | 22.301                   | 25.322                   | 22.861                   |                |
| 27                      | 285.000                     | 20.762                   | 29.583                   | 38.172                   |                |
| 27.5                    | 217.000                     | 19.237                   | 27.812                   | 31.113                   |                |
| 28                      | 166.000                     | 17.227                   | 21.380                   | 29.772                   |                |
| 28.5                    | 126.800                     | 14.500                   | 14.320                   | 18.327                   |                |
| 29                      | 96,800                      | 10.537                   | 9.089                    | 8.790                    |                |
| 29.5                    | 73.900                      | 6.531                    | 5.739                    | 4.082                    |                |
| 30                      | 56.500                      | 3.533                    | 3.477                    | 2.035                    |                |
| 30.5                    | 43.100                      | 1.848                    | 2.089                    | 1.010                    |                |
| 31                      | 32.900                      | 994                      | 1.210                    | 557                      |                |
| 31.5                    | 25.200                      | 512                      | 677                      | 289                      |                |
| 32                      | 19.200                      | 269                      | 365                      | 174                      |                |
| 32.5                    | 14.660                      | 134                      | 195                      | 70                       |                |
| 33                      | 11,200                      | 84                       | 102                      | 50                       |                |
| 33.5                    | 8.550                       | 49                       | 45                       | 33                       |                |
| 34                      | 6.530                       | 31                       | 24                       | 17                       |                |
|                         |                             | <u>M<sub>w</sub></u>     | <u>365,760</u>           | <u>176,145</u>           | <u>192.026</u> |

\*Pesos moleculares de polibutadieno calculados por la siguiente ecuación:  $\log (PM) = -0,23419C + 11.7775$ , donde C = cómputos CPG.

\*\*Las tres últimas columnas indican los pesos de los



345688

Polímeros A3, B3 y A1 que entran en los intervalos de las respectivas curvas definidas por sus cálculos CPG.

5. Los pesos moleculares indicados en la columna 2 fueron tomados del artículo de Adams y colaboradores anteriormente mencionado. Las tres últimas columnas fueron calculadas por medio del método de Adams y colaboradores y las curvas experimentales CPG fueron normalizadas y mostradas en los dibujos. Las sumas de los componentes individuales de los pesos moleculares que se indican en las tres últimas columnas de la Tabla II dan el peso molecular medio, en peso ( $M_w$ ), de los respectivos polímeros.

10. Las diferencias en las distribuciones de pesos moleculares de los diversos polímeros son muy notables, particularmente en el incremento de las fracciones de peso molecular elevado para el polímero preparado a partir de butadieno de elevada pureza a temperaturas muy altas. Existe una considerable evidencia de que esto se debe a la ramificación que tiene lugar a elevadas temperaturas cuando se encuentra presente un elevado contenido de catalizador de litio activo. Por ejemplo, la relación entre viscosidad Mooney y viscosidad de soluciones diluidas constituye una de las medidas más cualitativas de la ramificación del polímero y los resultados anotados en la Tabla III son indicativos de ello. Los datos CPG señalados en las figuras 1 a 3 reducen al mínimo esta diferencia, porque las curvas constituyen un trazado semilogarítmico. La Tabla II evidencia esto al obtenerse valores efecti-

15.

20.

25.

30.



- vos de los pesos moleculares. A título ilustrativo, comparamos los resultados de la columna 3 con los de las columnas 4 y 5. Las fracciones de superiores pesos moleculares del Polímero A3 exceden a la
5. más alta fracción de B3 en más del 25% del polímero total de A3. Análogamente, un 37,5% del Polímero A3 excede a la más alta fracción de Polímero A1. Así, el polímero A3 contiene una sustancial cantidad de polímeros de elevado peso molecular no observados
10. en los otros polímeros.

- Los homopolímeros de butadieno a los que no se ha añadido ningún modificador o agente de enlace transversal y que tienen un contenido en polímero cis-1,4 superior al 30%, un contenido en
15. polímero-1,2 inferior al 14% y un valor  $M_w/M_n$  superior a 3, son nuevos y obtenibles por polimerización con catalizador a base de litio, usando una temperatura máxima de 163°C por lo menos (véase
20. Textbook of Polymer Science, de Fred W. Billinger, Jr., Interscience Publishers, sección de John Wiley and Sons, Nueva York y Londres, páginas 7 y 66-67, para una explicación de  $M_w/M_n$ ).

- Con referencia a la Tabla III, es este
25. elevado porcentaje de polímeros de elevado peso molecular en el Polímero A3 lo que proporciona un notable índice de Recuperación Williams, que es superior al requerido para evitar el flujo en frío. Esta fracción de elevadísimo peso molecular en el Polímero A3 produce notables características de elabora-
30. ción que permiten el uso de homopolímeros de butadie-

345688



no de elevada pureza producidos a elevadas temperaturas máximas de polimerización superiores a 163°C para su elaboración en una Banbury o en un molino o bien su extrusión u otro tratamiento en equipo ordinario, lo que no es posible con cualquiera de los otros homopolímeros enumerados en la Tabla III. Esta buena cualidad de tratamiento queda evidenciada por la evaluación en troquel Garvey de los polímeros curados.

5.

10.

La Tabla III indica datos sobre las condiciones en que fueron preparados los diversos polímeros tratados en los dibujos, así como las propiedades de los polímeros crudos.

Tabla III

15.

Condiciones de polimerización y propiedades de los polímeros

| POLIMERO:                                     | <u>A1</u> | <u>A2</u> | <u>A3</u> | <u>B1</u> | <u>B2</u> | <u>B3</u> |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Pureza BD <sup>(1)</sup>                      | A         | A         | A         | B         | B         | B         |
| BuLi, phm <sup>(2)</sup>                      | 0.046     | 0.046     | 0.078     | 0.115     | 0.115     | 0.151     |
| Concentración monómero, %                     | 20.9      | 20.9      | 20.9      | 24.1      | 24.1      | 22.9      |
| Temperatura máxima °C <sup>(3)</sup>          | 46.1      | 121       | >177      | 48.9      | 129.8     | >190.8    |
| ML/4/100°C <sup>(4)</sup>                     | 40        | 55        | 48        | 54        | 58        | 30        |
| VSD <sup>(5)</sup>                            | 2.16      | 2.43      | 2.18      | 2.46      | 2.35      | 2.03      |
| Recuperación Williams mm <sup>(6)</sup>       | 0.43      | 1.55      | 4.01      | 0.28      | 0.25      | 0.41      |
| M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>(7)</sup> | 1.185     | 2.294     | 3.729     | 2.094     | 2.286     | 2.550     |

345688



- (1) La pureza BD se refiere a la pureza de los dos butadienos usados en diferentes experimentos.
- (2) p<sub>Hm</sub> representa partes en peso por 100 partes de monómero.
5. (3) Estas temperaturas fueron determinadas mediante pastillas Tempil.
- (4) ASTM D927-57T.
- (5) VSD representa viscosidad en solución diluída. "Synthetic Rubber Facts". Firestone Synthetic Rubber and Latex Company, Sección C7, página 3.
10. (6) mm de Recuperación Williams, determinados mediante ASTM D926-56 de 1961.
- (7)  $M_w/M_n$  representa el peso molecular medio, en peso, dividido por el peso molecular medio, en número.
- 15.

Con el butadieno impuro, se usaron superiores concentraciones de catalizador debido al efecto de extinción de las impurezas presentes. A la más elevada temperatura con cada monómero, se requirió una mayor cantidad de catalizador, porque las polimerizaciones se llevaron a cabo en bombonas de acero en lugar de botellas de vidrio para bebidas, consumiéndose catalizador en el secado de las bombonas.

20. Los homopolímeros de butadieno de un valor de Recuperación Williams superior a 0,75 muestran propiedades de ausencia de flujo. Se verá por las tres pruebas realizadas con el Monómero A que se obtienen tales polímeros a partir de butadieno de elevada pureza usando temperaturas máximas superiores a 100°C.
- 25.
30. Los polímeros preferidos dotados de superior valor de



recuperación se producen a temperaturas mayores aún, de 163°C aproximadamente o mayores, a fin de obtener valores de recuperación próximos a 4 ó mayores.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 3 de octubre de 1966, Ser. N<sup>o</sup> 583.803; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo
15. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la preparación de homopolímeros de 1,3-butadieno; caracterizándose por lo siguiente:
  20. 1.- Procedimiento para la preparación de homopolímeros de 1,3-butadieno, de elevada pureza y que no contienen ningún aditivo modificador ó agente de enlace transversal, cuyos vulcanizados muestran características elastómeras, en el cual se realiza la polimerización de
  25. 1,3-butadieno que contiene como impurezas no más de 400 ppm de 1,2-butadieno y no más de 100 ppm de alfa-acetilenos, como vinilacetileno, y no más de 200 ppm de carbonilos, como metiletilcetona, y no más de 50 ppm de propadieno, y que ejerce un efecto modificador
  30. total, determinado por el índice de Recuperación en



- Placas Paralelas, no superior al producido por 400 ppm de 1,2-butadieno, basándose dichas ppm en el contenido en 1,3-butadieno, caracterizado porque el citado 1,3-butadieno se polimeriza con un catalizador a base de litio, a una temperatura máxima de polimerización de 100°C, por lo menos, de manera que el polibutadieno resultante posea un índice de Recuperación en Placas Paralelas de 0,75 mm, por lo menos.
- 5.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada temperatura máxima de polimerización es de 163°C, por lo menos.
15. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa a una temperatura máxima superior a 163°C, de forma que el homopolímero de butadieno resultante posea un valor  $M_w/M_n$ , relación entre el peso molecular medio en peso y peso molecular medio en número, de 3, por lo menos.
20. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se realiza de forma que el homopolímero de butadieno resultante posea un contenido en polímero cis-1,4 superior al 30 %, un contenido 1,2 inferior al 14 % y un valor  $M_w/M_n$  superior a 3.
25. 5.- Procedimiento para la preparación de homopolímeros de 1,3-butadieno; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.



1968

345688

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

Madrid, 30 NOV. 1968

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY

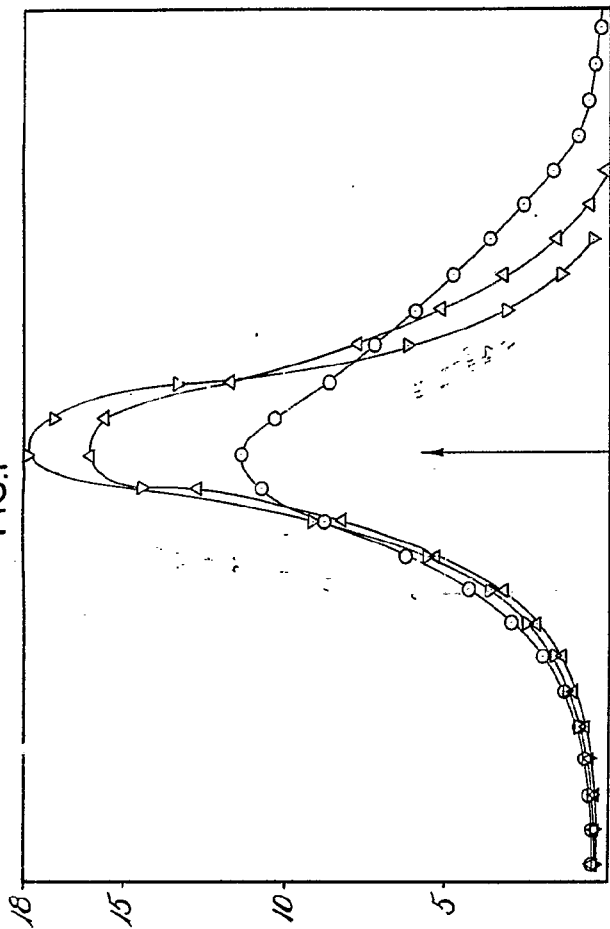
GÓMEZ RELOJ Y MODEY  
es. p. Firmado: F. Gómez Rejo



345688

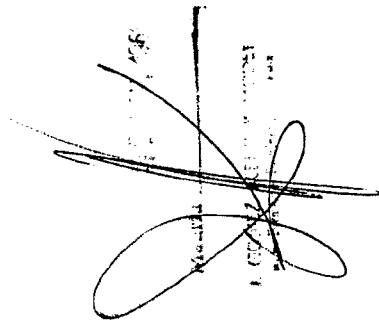
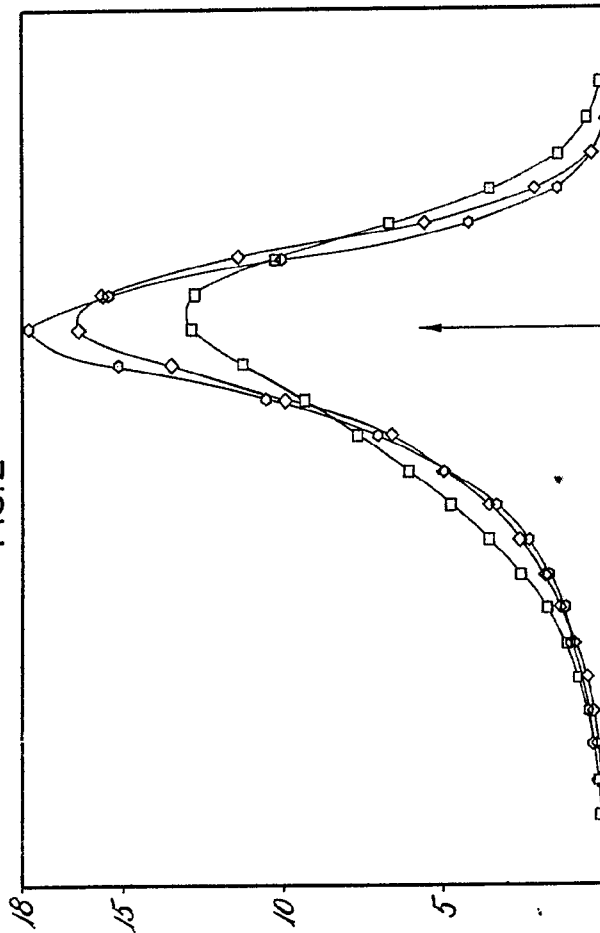
ESPAÑA

FIG.1



345688

FIG.2



345688

FIG. 1

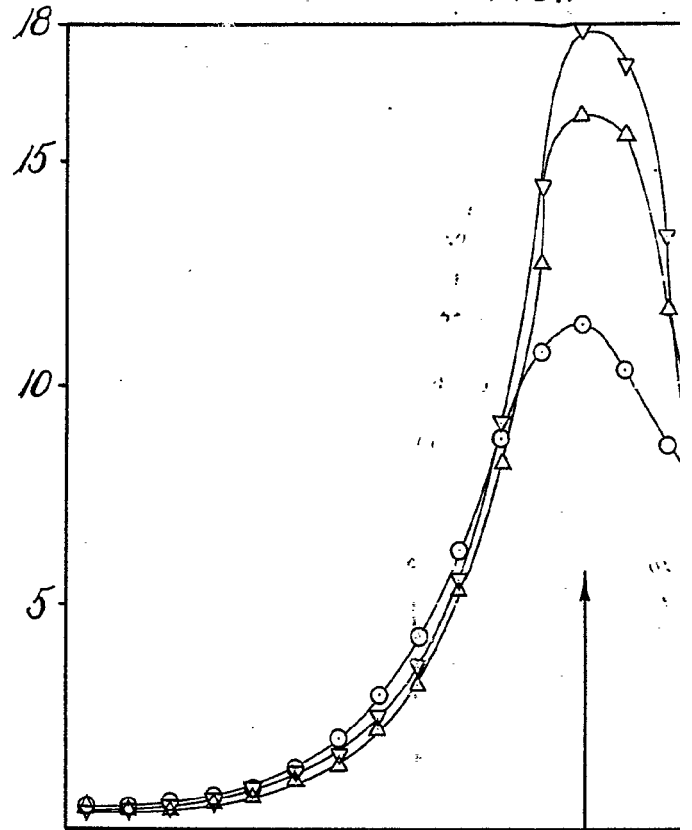


FIG. 2

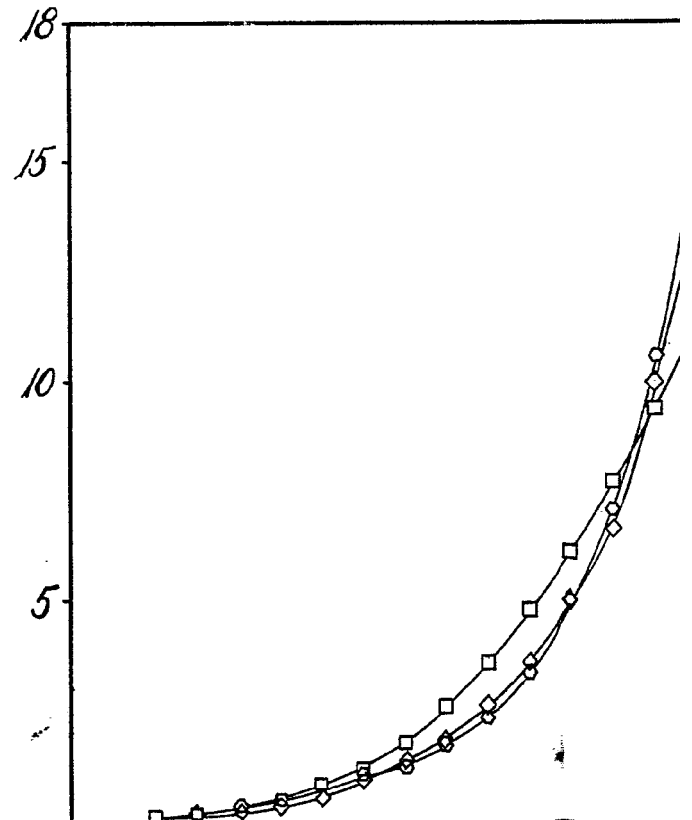
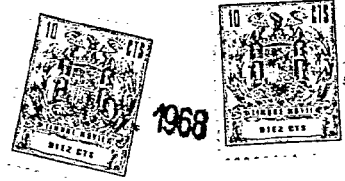
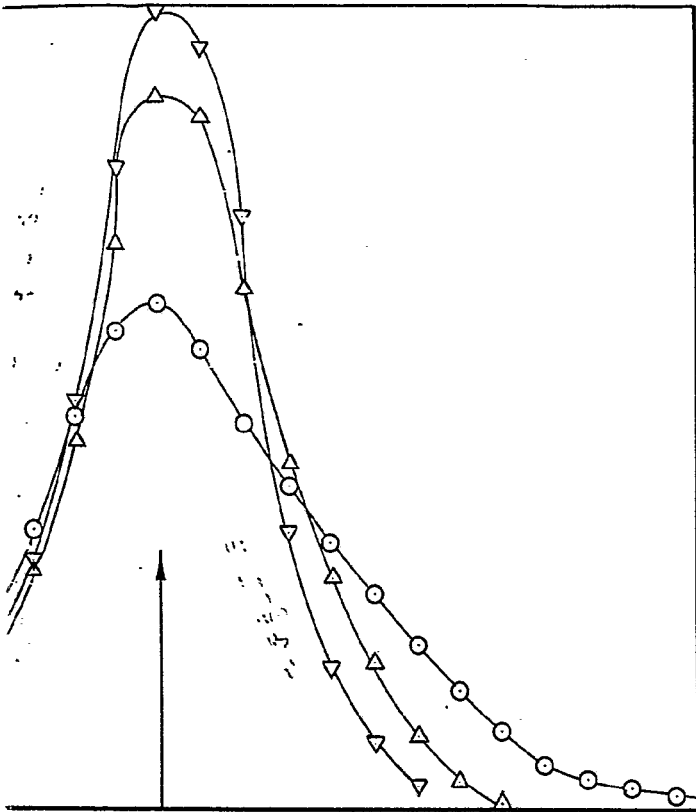


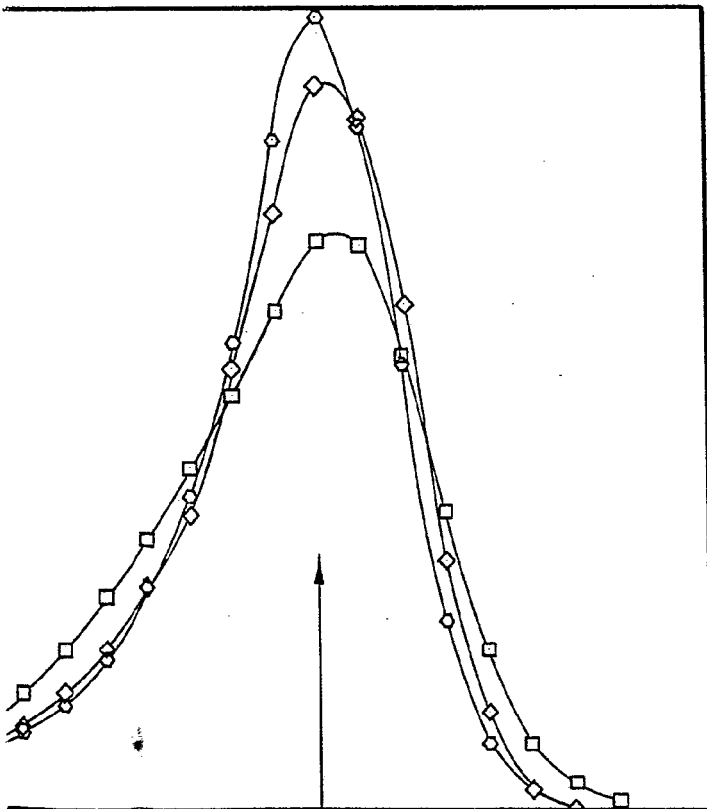
FIG.1



345688

ESPAÑA

FIG.2



1968

J. GÓMEZ

Y MOJER

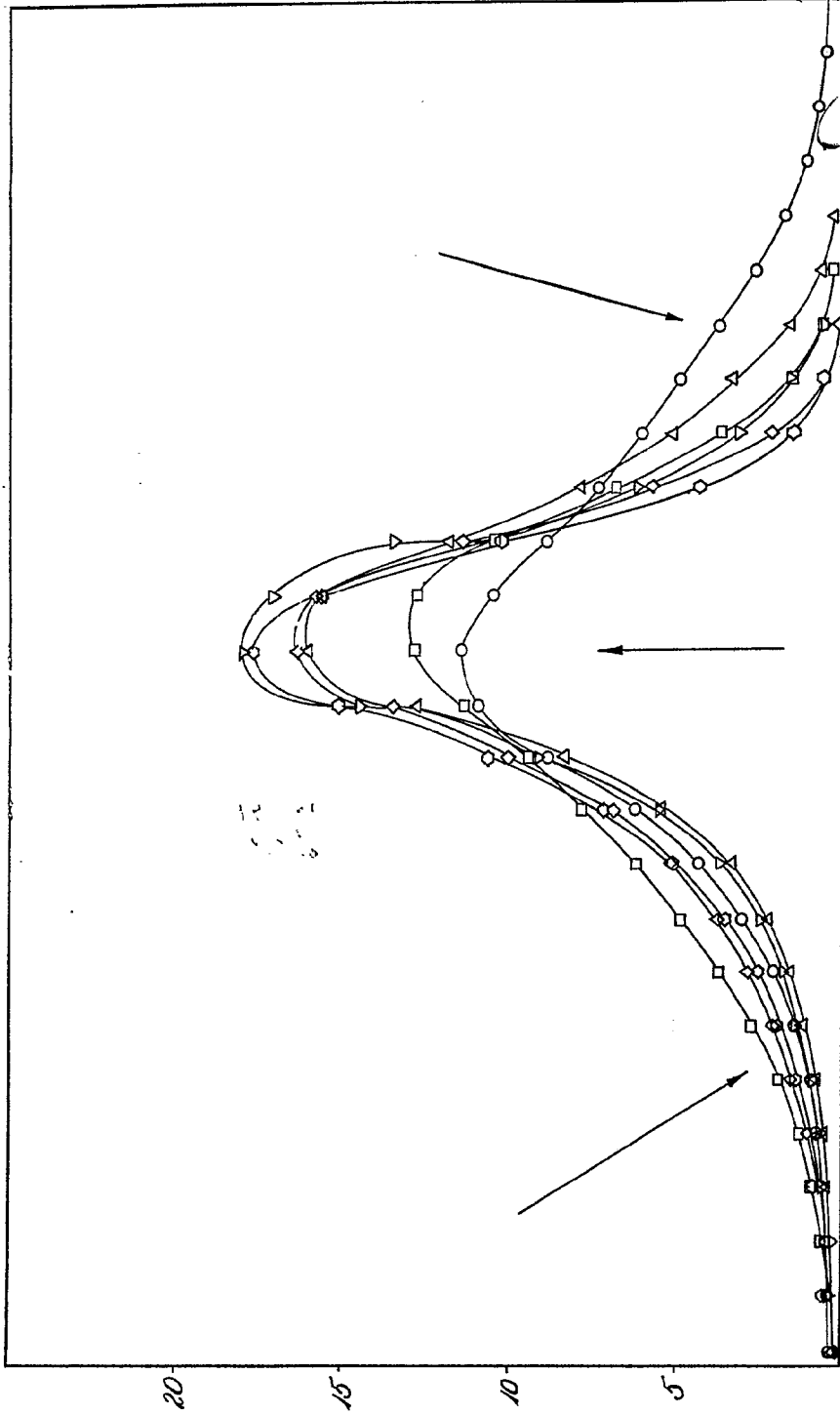
1968



345688

345688

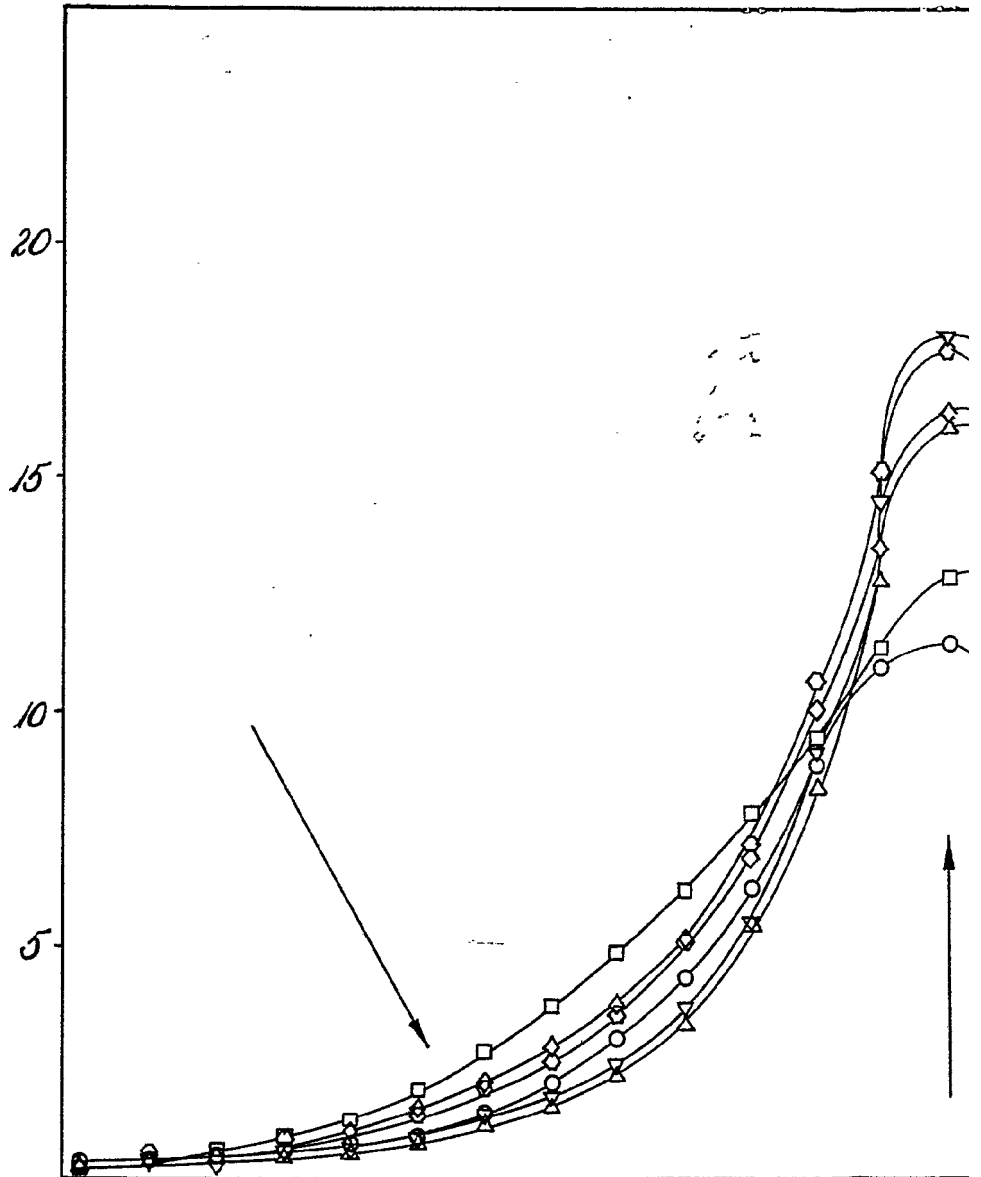
FIG. 3



APR 19 1950

345688

FIG. 3

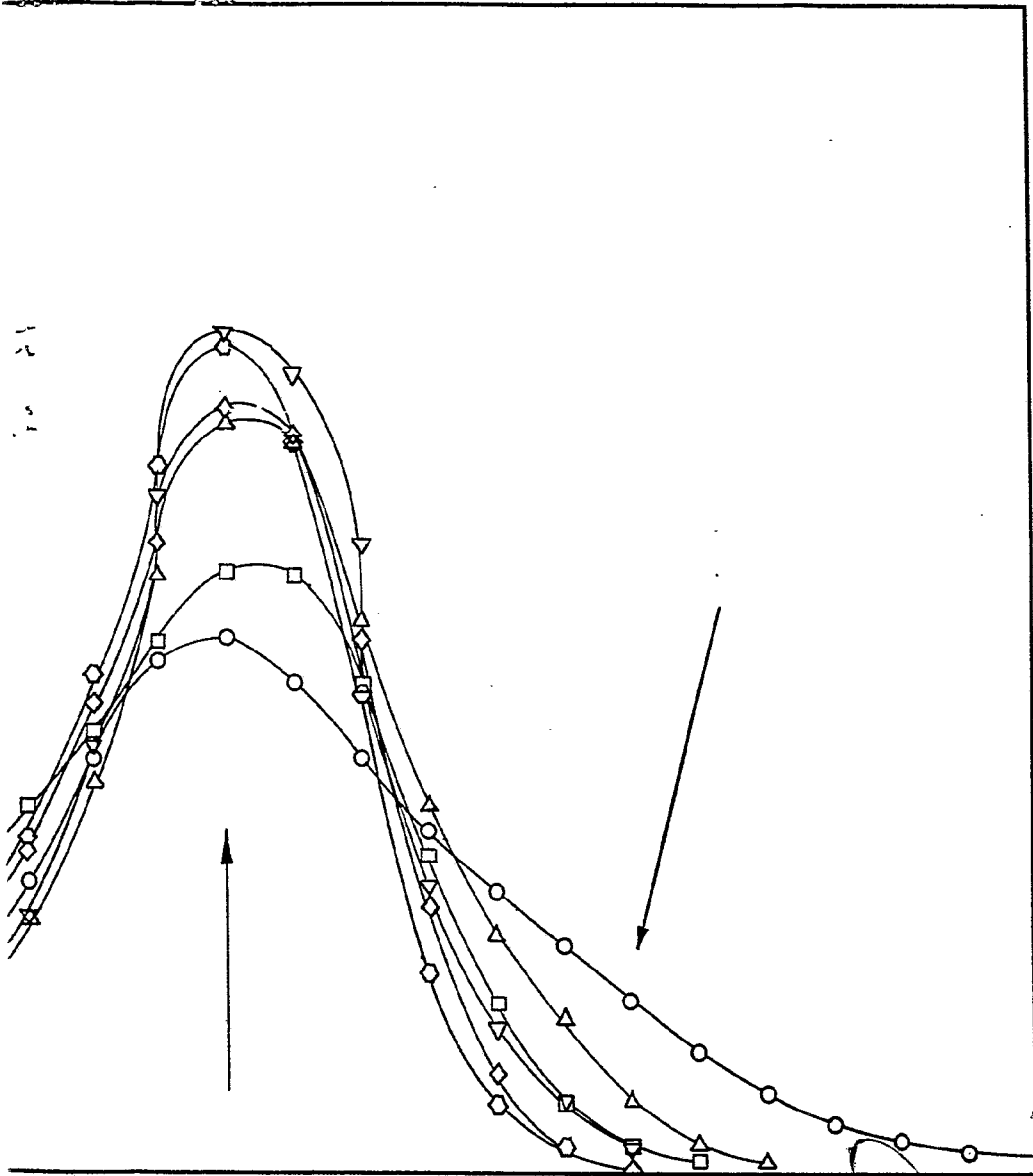




3 3 10 1952

345688

FIG. 3



~~MANUAL DE INSTRUCCIONES  
L. J. ...~~