

P.- 41.851

PHN 3228

3 6 8 4 3 9

4 500 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: UN METODO DE FABRICAR MEMBRANAS QUE CONSISTEN EN GRANOS QUE PERMITEN UN TRANSPORTE DE MATERIA (Clase Internacional C08j)

La presente invención se refiere a a un método de fabricación de membranas que constan de granos que permiten un transporte de materia y están empotradas en una lámina de plástico. En esta relación se entiende por transporte de materia, el transporte de iones y/o de moléculas. Este transporte puede ser más o menos selectivo para iones de un tipo de carga, de medida y/o de forma dados y para moléculas de una medida y/o forma dados.

Dichas membranas pueden ser usadas como tabiques entre compartimientos conteniendo medios entre los que debe tener lugar un intercambio o transporte de iones y/o moléculas.

Por ejemplo las membranas pueden ser utilizadas, en dispositivos para diálisis y electrodiálisis, y en elementos del combustible, acumuladores y baterías para separar el espacio catódico del espacio anódico, para separar un gas, para la penetración a través de los poros como en los dispositivos de filtración y en los dispositivos para ósmosis invertida (purificación de agua).

Son conocidas las membranas heterogéneas selectivas, por ejemplo de la memoria de la Patente Francesa No. 1.402.343. Generalmente son fabricadas por moldeo o vaciado de una mezcla de granos y resina sintética. Generalmente las membranas heterogéneas tienen la ventaja de una mayor resistencia mecánica y flexibilidad en relación con las membranas homogéneas, es decir, las membranas que constan exclusivamente de, por ejemplo, material conductor de iones o de moléculas. Esta ventaja es compensada por el hecho de que generalmente la selectividad para iones o moléculas principalmente expresada por una fracción del

4 JU 

transporte total a través de la membrana es generalmente más pequeño y que la resistencia al transporte de iones o moléculas, es usualmente mayor, que para las membranas homogéneas. Los granos de material conductor de iones o de moléculas son cubiertos en la membrana por una resina sintética, y solo existe la posibilidad de que los granos estén en un contacto directo suficiente, entre sí, en una relación en volumen grande entre los granos y la resina sintética. Sin embargo, la resistencia mecánica y la flexibilidad de la membrana se pierden en parte por el uso de una relación de volumen, tan grande.

Con menores relaciones de volumen, a las que es en consecuencia muy posible que al menos parte de los granos sean completamente cubiertos por la resina sintética, la resistencia al transporte de iones y moléculas a través de la membrana es comparativamente elevada, a menos que se utilice una resina sintética que sea permeable a los iones o a moléculas. Al usar dicha resina sintética, la selectividad de transporte a través de la membrana, sin embargo, pierde en parte ya que las resinas sintéticas usadas con este objeto generalmente no dejan pasar iones o moléculas o hacen pasar iones o moléculas menos selectivamente que los granos.

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar una membrana cuyas propiedades, en cuanto al transporte de materia, son en primera instancia determinadas solo por las propiedades de los granos. Otro objeto de la invención es el de proporcionar una membrana de elevada resistencia mecánica y flexibilidad.

De acuerdo con la presente invención estos



objetos pueden ser alcanzados por medio de un método que se caracteriza porque un revestimiento pegajoso es provisto sobre un sustrato y los granos son esparcidos sobre el revestimiento adhesivo siendo eliminados los granos que
5 no se adhieren al revestimiento adhesivo, teniendo el revestimiento obtenido un espesor de diámetro de un único grano siendo empotrado en una película de plástico siendo localmente manufacturado a partir de una resina sintética, asegurándose que los granos para el transporte de materia
10 queden accesibles o puedan ser tornados accesibles de manera simple para el transporte de materia, removiendo en parte la superficie de la película de plástico y a continuación desprendiendo la membrana del sustrato.

Utilizando el método de acuerdo con la invención
15 puede ser obtenida una membrana flexible delgada mecánicamente resistente para el transporte de materia y cuyas propiedades tales como selectividad y resistencia al transporte de materia, son iguales en principio a las propiedades del material que es empotrado en forma granular en
20 la película de plástico.

El sustrato a ser utilizado para el método puede consistir en un material arbitrario teniendo una superficie químicamente inerte. Un sustrato adecuado es por ejemplo, una placa de vidrio. Se imponen diferentes requisitos al adhesivo a ser utilizado para el método, requisitos que en parte son también determinados por las propiedades de la resina sintética en la que serán emportados los granos destinados al transporte de materia.
25

La película delgada de adhesivo provista sobre
30 el sustrato debe quedar pegajosa también después de la



total o parcial evaporación de un solvente posiblemente presente en la misma. El adhesivo puede, sin embargo, no quedar embebido en el recubrimiento de los granos en una forma capilar, y así cubrir los granos sobre el recubrimiento adhesivo sobre una gran parte de la superficie. En realidad, para este caso hay un elevado riesgo que se obtenga una adhesión insuficiente entre los granos y la película de plástico provista durante la etapa siguiente de este método.

El adhesivo no debe ser atacado en alto grado por la resina sintética o los componentes de la misma, ni ser disueltos por los solvente utilizados en la manufactura de la película. El adhesivo puede ser elegido, por ejemplo, de modo tal que sea disuelto con la ayuda de un solvente que no disuelva, no ataque ni corroa la película de plástico. En determinadas circunstancias puede ser utilizada una resina sintética como un adhesivo a partir del cual es asimismo manufacturada la película.

La película de plástico puede ser obtenida en principio por vaciado de una solución de resina sintética apropiada sobre el revestimiento de granos. En relación con la viscosidad de las soluciones de resina sintética, que es frecuentemente ya muy elevada a concentraciones moderadas, y la necesidad de utilizar una solución de baja viscosidad para la formación de la película, solo las soluciones que tienen bajo contenido de resina sintética son generalmente adecuadas para este objeto. Esto significa que deben ser eliminadas cantidades grandes de solventes. Entonces existe el riesgo de que se obtengan películas porosas o películas que contengan cavidades. Sin embargo,



si parte de la superficie de la resina sintética debe ser separada para hacer más accesibles los granos empotrados para el transporte de materia, las cavidades pueden dar lugar a la formación de poros, por ejemplo, por mordicación. Las membranas obtenidas por este proceso son luego menos utilizables y cuando son utilizadas se produce a través de los poros un transporte no selectivo de materia.

No se producen estas dificultades, o se producen en grado muy inferior si de acuerdo con otro aspecto del método de la invención los granos son empotrados en una película de plástico por vaciado de una mezcla líquida de los componentes que forman la resina sintética sobre el revestimiento de granos y por formación de la película de plástico "in situ" a partir de estos componentes.

En la manufactura de la película de plástico debe asegurarse que los granos queden accesibles para el transporte de materia también del lado alejado del sustrato, o que al menos queden accesibles de una forma simple.

Esto, por ejemplo, puede ser logrado, ajustando la cantidad de resina sintética de manera tal que se encoja entre los granos durante la formación de la película. Generalmente se deja una delgada película de plástico en la superficie saliente de los granos, pero en muchos casos esta película no parece influenciar esencialmente el transporte de materia a través de los granos. Esto puede ser un resultado de los poros o grietas formados en esta película bajo la influencia de tensiones originadas localmente en la resina sintética en la formación de la película. La resistencia al transporte puede, sin embargo, ser dis-

4 JUN 1968



minuída en muchos casos por mordicación de parte de la película de plástico. En el primer caso las películas delgadas presentes sobre las puntas salientes de los granos parecen removidas.

5 Se elige el agente de mordicación de acuerdo con las propiedades de la resina sintética a ser mordicada y las de los granos, en general el mordicante no debe atacar los granos o atacarlos solo levemente. Es preferible el uso de un agente mordicante que ataca la resina sintética por descomposición química. En esta relación es ventajoso el uso de un agente mordicante que sea disuelto en o mezclado con un líquido que sea un solvente para los productos de descomposición pero no para la resina sintética misma.

15 Es preferido este método de mordicación al de mordicación con un solvente para la resina sintética. Cuando se utiliza un solvente para eliminar parte de la superficie de la película de plástico, no se puede prevenir generalmente que se hinche la película. Esta hinchazón es usualmente poco reversible o no reversible. Como resultado de esto los granos pueden parecer aun insuficientemente libres de resina sintética bajo determinadas circunstancias luego que parte de la película de plástico ha sido mordicada por disolución y luego que el solvente ha sido removido.

25 La mordicación química puede ser llevada a cabo por medio de vapores de gases o líquidos y puede, por ejemplo, constar de una descomposición oxidativa de la molécula de polímero tal como por medio de ácidos oxidantes. En este caso deben ser tenidos en cuenta los granos



empotrados en la película de plástico.

Por lo tanto, es preferible la fabricación de la película a partir de una resina sintética saponificable y parte de la película de plástico es eliminada por saponificación. Como resultado de esto hay mucho menor riesgo que los granos empotrados en las películas sean atacados por el agente mordicante, ya que este último aquí más específicamente actuó sobre la película de plástico. En esta relación, se entiende por resina sintética saponificable una resina sintética que puede ser transformada en un producto o productos mediante una reacción con un compuesto de reacción básica en que los productos de la reacción o el producto es (son) más soluble que la resina sintética misma. La saponificación puede consistir en una descomposición por hidrólisis de la resina sintética posiblemente acompañada por una reacción entre los productos de hidrólisis y los agentes de saponificación mientras se forman productos fácilmente solubles.

Es ventajoso realizar la saponificación en un solvente para los productos de saponificación, por un lado, entonces los productos de saponificación no pueden formar una capa superficial retardando la posterior saponificación y por otro lado será suficiente un enjuague de la membrana con un solvente para los productos de saponificación luego que la resina sintética ha sido suficientemente saponificada.

Los productos de saponificación pueden generalmente corresponder a los componentes a partir de los que se forma la resina sintética o a los productos de reacción de estos componentes con el material de reacción básica



utilizado para la saponificación.

Son en especial, adecuadas para dicho método, las resinas sintéticas que son obtenidas por policondensación, por ejemplo, por una reacción de poliéster o una poli-adición.

5

En esta relación pueden ser resinas sintéticas de utilidad, por ejemplo, resinas poliéster saturadas, resinas de policarbonato, resinas de poliuretano, resinas de poliésterimida, resina de poli-imida, y resinas poli-amida-imida.

10

Estas resinas pueden generalmente ser saponificadas con soluciones de lejía alcohólica o acuosa. Los productos de la saponificación son en la mayoría de los casos fácilmente solubles en alcohol o en agua.

15

En algunos casos es recomendable un previo endurecimiento completo de la resina sintética por medio de un tratamiento térmico, luego de producida una saponificación parcial. Como resultado de esto se logra que la saponificación proceda masrápidamente mientras se obtiene subsiguientemente al endurecimiento una mayor resistencia química y también a la saponificación. En esta relación es preferido el uso de una resina de poliuretano. Dicha resina puede ser preparada fácilmente a partir de los componentes a una temperatura baja mientras se forma una película que puede ser fácilmente saponificada en parte por medio de una solución de lejía alcohólica diluída.

20

25

Algunas de dichas resinas sintéticas pueden también ser eliminadas por mordicación en forma muy satisfactoria por descomposición oxidativa en un solvente. Un ejemplo del mismo es el de una película de resina poliamídica

30



que puede ser eliminada por mordicación hasta cualquier espesor deseado con la ayuda de ácido sulfúrico que contiene disuelto CrO_3 , por ejemplo, 1 a 3% en peso, o iodato de sodio. La resina sintética puede ser removida antes o después que la membrana es separada del substrato. La membrana puede ser removida del substrato por disolución selectiva del adhesivo, y luego parte de la superficie de los granos de la membrana del lado del substrato, queda en libertad y por consiguiente se vuelve accesible al transporte de materia.

Con el método de acuerdo con la presente invención, granos de cualquier naturaleza adecuadas para el transporte de materia, por ejemplo, que consisten en materiales intercambiadores de iones y/o materiales que permiten el paso de moléculas pueden ser empotrados en una película de plástico.

Como Ejemplos de materiales a ser empotrados se pueden mencionar, entre otros, los materiales intercambiadores de iones que constan de la matriz de un polímero de un copolímero de estireno y divinilbenceno provisto con grupos funcionales tales como grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ - o grupos amino, o los poros de los que son llenados con un gel obtenido por reacción de dextrosa y epiclórhidrina, zeolitos, permutitas, materiales que pueden servir como "tamices moleculares" en los que todos o substancialmente todos los poros tienen el mismo diámetro, y tamices moleculares Linde en que parte de los iones sodio ha sido reemplazada por otros iones tal como iones metilo- o iones etil amonio. Los granos pueden ser empotrados en la membrana al ser distribuidos en forma homogénea o no-homogénea. Las dimen-



siones de los granos puede variar desde unos pocos micro-
nes hasta decenas de milímetros. Una fracción de grano
activa empotrada en una película de plástico consta de gra-
nos cuyas diferencias de diámetro no exceden de aproximada-
mente 15% del diámetro promedio de dicha fracción de grano
5 que es accesible y responsable principalmente del transpor-
te de materia a través de la membrana. Si la fracción de
grano activa tiene mayores diferencias de diámetro, se ob-
tienen membranas en que parte de las superficies de grano
10 puede ser puestas en libertad solo luego de remover una
cantidad grande de resina sintética. La resistencia mecá-
nica de dicha membrana es luego relativamente más pequeña.

Las membranas de capas mono-granulares obteni-
das de acuerdo con el método de la invención pueden ser
15 chatas, plegadas u ondeadas. En las plegadas u ondeadas
la resistencia al transporte por superficie geométrica es
relativamente menor que en una membrana chata.

Uno o ambos lados de las membranas pueden ser
reforzados con capas porosas, por ejemplo, con espuma sin-
20 tética teniendo celdas abiertas o con piezas de gasa de
hilos de nylon, fibra de vidrio o metálicos.

Por último puede observarse que la invención
proporciona la posibilidad de manufacturar una membrana
que contiene ambos tipos de granos de un ion conductor y de
25 una molécula conductora de material, principalmente de un
material tamiz molecular teniendo poros de 4-5 Å . Tal ma-
terial tamiz molecular es permeable al agua.

En una pluralidad de usos de membranas conducto-
ras de iones, por ejemplo baterías, el transporte de iones
30 produce un transporte de agua perturbadoramente grande,



de modo que tanto el compartimento anódico como el compartimento catódico pueden quedar secos. Para eliminar tal efecto desventajoso puede utilizarse una membrana que tiene tanta conducción de iones como la posibilidad de ser permeable a las moléculas de agua. El agua desplazada por la "via" de la corriente de iones puede ser reintegrada mediante diálisis.

Para que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, se describirán a continuación detalladamente unos pocos ejemplos de la misma, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en que

La Figura 1 es una vista de una sección transversal de un substrato con un revestimiento pegajoso y granos empotrados en una película de plástico.

La Figura 2 muestra principalmente la misma sección transversal que la de la figura 1 en que parte de la película de plástico ha sido eliminada por mordicación en el lado alejado del substrato.

La figura 3 es una vista parcial de una sección transversal de una película teniendo granos empotrados de acuerdo con la invención.

EJEMPLO 1.

Un recubrimiento delgado adhesivo 2 que consta de goma de isopreno fué provisto sobre un substrato 1 de vidrio, vertiendo sobre una solución de goma de isopreno y evaporando el solvente.

Granos 3 que tienen un diámetro de 60 - 70 micrones y que consisten en el producto comercial Biorad A9 50 W-16 (material intercambiador catiónico) fueron esparcidos sobre un revestimiento adhesivo 2.



Los granos que no se adherían al revestimiento adhesivo 2 fueron removidos. El resultado fué un revestimiento mono-granular con un espesor del diámetro de un grano.

5 Subsiguientemente, fué vertida una solución sobre el revestimiento de granos, solución que fué obtenida mediante mezcla de 50 g del producto comercial "Desmofeen 1200" con 42 g de acetato de metilo y por subsiguiente agregado al mismo de 62 1/2 g del producto comercial "Desmodur I".

10 Luego de secar en aire y luego de un subsiguiente calentamiento a 110°C por 16 horas, el resultado fué una película 4 de resina de poliuretano en que los granos 3 están empotrados.

15 Para liberar las puntas de los granos del lado alejado del substrato 1, la película de plástico fué parcialmente saponificada en una solución al 5% de KOH en etanol (Ver figura 2). Ya después de unos pocos minutos se alcanzó una suficiente saponificación que fué verificada con la ayuda de un microscopio. La película fué luego enjuagada en etanol.

20 Subsiguientemente la membrana fué removida del substrato y el revestimiento adhesivo 2 fué disuelto en xileno, en que la resina de poliuretano no se disolvió. Finalmente las membranas fueron endurecidas a 110°C por 1 1/2 hs luego de secar al aire.

25 El resultado fué una membrana tal como se muestra en la Figura 3, que consiste en un único revestimiento de granos 3 intercambiadores de iones empotrados en una película de plástico flexible 4, estando los granos libre-

30



1969

mente accesibles en ambos lados de la membrana para el transporte de materia.

5 La resistencia eléctrica de 1 cm² de la membrana alcanzó a 20,6 Ω medidos en CLK 0,1 N, la permselectividad expresada en un porcentaje del transporte total de iones
10 fué del 99%. El "Desmofeen 1200" contiene un poliéster saturado obtenido por policondensación del ácido adipico, propano triol y butileno glicol. El "Desmodur L" contiene el producto de adición de 2,2-dioximetil butanol - 1, con
15 una mezcla de 2,4 - tolueno di-isocianato y 2,6-tolueno diisocianato (65:35).

EJEMPLO II

15 Una membrana conteniendo granos de poliestireno poroso, ("Bio-Beads X2") fué manufacturada de la forma descrita en el Ejemplo I. Esta membrana puede ser usada para separar polímeros naturales o sintéticos de, por ejemplo, sales.

20 Si se desea, se pueden construir grupos funcionales en los granos de poliestireno en la membrana como se conoce de la preparación de materiales intercambiadores de iones. Esto puede ser ventajoso si los grupos funcionales no son resistentes a un tratamiento térmico como puede ser necesario en la manufactura de la membrana. Este es, por ejemplo, especialmente el caso con grupos funcionales tales como grupos intercambiadores aniónicos. Estos
25 pueden ser introducidos luego por tratamiento de la membrana incluyendo los granos de poliestireno poroso de manera conocida, por ejemplo, por clorometilación del poliestireno seguido por una reacción con una amina terciaria,
30 en que se forma una sal de amonio cuaternaria.



EJEMPLO III

Una membrana conteniendo granos de un material intercambiador - catiónico (AG 50 WX - 12) teniendo un diámetro de desde 21 a 29 micrones y empotrado en una resina de poliuretano fué manufacturado de la manera des-
5 cripta en el Ejemplo I. Luego de una saponificación por 8 minutos con una solución de KOH en etanol al 5% en peso, la resistencia eléctrica por cm² fué de 32,2 Ω , la selectividad fué de 95,4%. En el estado no-mordicado, la
10 resistencia eléctrica fué de 305 Ω por cm², la selectividad fué entonces, no obstante, mejor que 99%.

EJEMPLO IV

Granos de material intercambiador catiónico (AG 50 WX- 16) fueron empotrados en una película de poliamida de la manera descriptiva en el Ejemplo I, vertiendo
15 sobre los granos una solución de ácido poliamídico (producto comercial laca Pyre- ML) en N-metilpirrolidona (1 a 1 en partes en peso) en lugar de una solución de los componentes de una resina de poliuretano. La laca de
20 revestimiento fué calentada a 120°C durante unos días.

La mordicación tuvo lugar con una solución al 1% en peso de NaOH en agua a 85°C por unos pocos minutos.

EJEMPLO V

Granos de un material intercambiador-aniónico (AG 1 x10, diámetro de grano 73-88 micrones) fueron em-
25 potrados en una goma de poliuretano de la manera descripta en el Ejemplo I. La saponificación con una solución al 5% en peso de KOH en etanol fué realizada por 3 minutos. Una membrana con una selectividad del 95% fué ob-
30 tenida.



El método de acuerdo con la invención, presenta en especial las siguientes ventajas: membranas flexibles con una gran resistencia mecánica pueden ser obtenidas. Es evidente que en una estructura de la membrana así como
5 por el método de acuerdo con la invención se logra que la resistencia al transporte de moléculas o iones y la selectividad del transporte sean substancialmente iguales a aquellas del material que forman los granos empotrados en la membrana. La resistencia eléctrica de las membranas
10 intercambiadoras de iones obtenidas de acuerdo con el método de la invención es usualmente menor que la de membranas conocidas homogéneas y heterogéneas y la selectividad es usualmente mayor.

En el caso de separación mecánica de la resina
15 sintética, por ejemplo, por abrasión, se produce con facilidad el deterioro de los granos, o estos granos son separados de la resina sintética que es generalmente más dúctil. Estas desventajas son contrarrestadas cuando se realiza la separación por mordicación. El espesor de la membrana puede ser de 10 a 100 micrones, en las membranas
20 conocidas el espesor es usualmente mayor.

Otra ventaja de las membranas obtenidas por un método de acuerdo con la invención es la proporción favorable entre la superficie disponible para el transporte de materia y el volumen de la membrana.
25

La presente invención proporciona la posibilidad de manufacturar membranas teniendo el máximo de posibilidades de uso, de modo que es posible dar a los granos y a la resina sintética óptimas propiedades independientemente una de otra.
30



Habiendo así particularmente descripto y determinado la naturaleza de la invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se declara que el objeto principal de la misma, en el sentido del Art. 19
5 de la Ley 111, y las distintas realizaciones del mismo, están definidos, en lo que a su alcance y reivindicación de propiedad y derecho exclusivo se refiere, en las cláusulas que forman parte inseparable de la presente memoria descriptiva y que siguen a continuación:

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 18 de junio de 1968, Nº 6808526 se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15 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 siguientes:



1.- Un método de fabricar membranas que consisten en granos que permiten un transporte de materia y que están empotrados en una película de plástico, CARACTERIZADO porque un revestimiento adhesivo es provisto sobre un substrato, siendo esparcidos los granos sobre el revestimiento adhesivo, siendo removidos los granos que no se adhieren al revestimiento adhesivo, teniendo el revestimiento obtenido un espesor del diámetro de un único grano estando empotrado en una película de plástico manufacturando localmente esta película a partir de una resina sintética, asegurándose que los granos para el transporte de materia queden accesibles o puedan ser hechos accesibles de una manera simple por remoción de parte de la superficie de la película de plástico y por subsiguiente separación de la membrana del substrato.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la película de plástico es fabricada por vertido de una mezcla de los componentes que forman la resina sintética y manufacturando localmente la resina sintética de los mismos.

3.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque los granos son empotrados en una resina sintética que se encoje entre los granos durante la formación de la película.

4.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque parte de superficie de la película de plástico es eliminada por mordicación química.

5.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque los granos son empotrados en una resina sintética saponificable y parte de la superficie



de los granos es liberada de la resina por saponificación superficial de la película de plástico.

5 6.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque los granos son empotrados en una resina de poliuretano.

7.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque los granos son empotrados en una resina poliamídica.

10 8.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque son empotrados granos que no contienen grupos funcionales y porque los grupos funcionales son introducidos en los granos después de la manufactura de la membrana.

15 9.- UN METODO DE FABRICAR MEMBRANAS QUE CONSISTEN EN GRANOS QUE PERMITEN UN TRANSPORTE DE MATERIA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de diez y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

p.a.

[Handwritten signature]
F. J. Pedraza

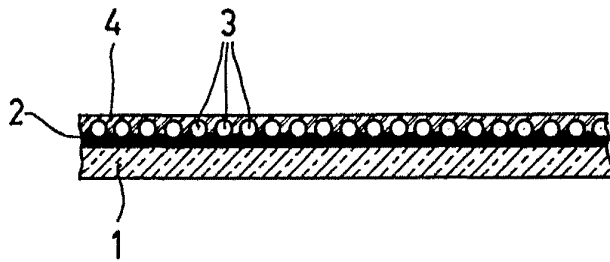
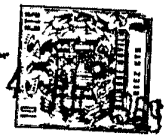


fig.1

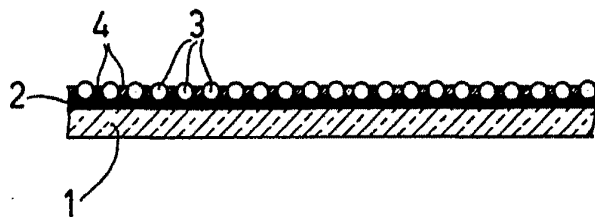


fig.2

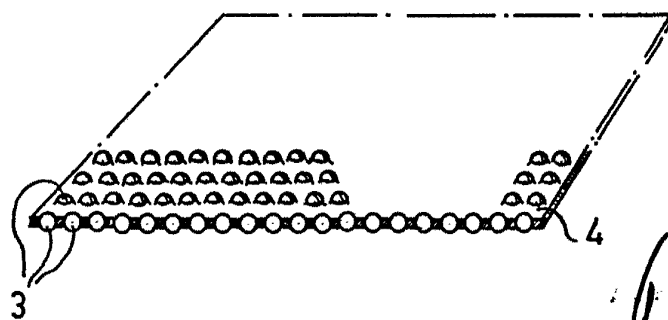


fig.3

Handwritten signature or initials.