

AB.



374092

INSTITUTO TECNICA
ASOCIACION I.P.C.
C-01
SUB. B

PATENTE DE INVENCION

a favor de

LAPORTE INDUSTRIES LIMITED. - de nacionalidad británica -
domiciliada en, Hanover House, 14 Hanover Square - LONDRES
(Inglaterra).-

por:

"Procedimiento para la obtención de peróxido de hidrógeno".

=====



374092

Memoria descriptiva

5 Este invento se refiere a compuestos peroxidados, y en particular, a mejoras relativas a un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno.

10 El peróxido de hidrógeno suele elaborarse por un procedimiento continuo, en el que una solución de trabajo, que comprende uno o mas compuestos adecuados de quinona en un sistema disolvente, se somete a una serie de ciclos de operaciones, cada uno de los cuales comprende una hidrogenación catalítica, de donde resulta la formación de un quinol; una oxidación, que produce una quinona y peróxido de hidrógeno, y la extracción de este peróxido.

15 Un compuesto quinónico adecuado para uso en un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno, puede muy bien ser un compuesto de antraquinona o de naftoquinona. Ejemplos de compuestos adecuados de antraquinona son alquilantraquinonas con uno o varios grupos alquilo, cada uno con dos a seis átomos de carbono, por ejemplo, 2-etilantraquinona, 2-t-butilantraquinona o 2-amilantraquinona; y ejemplos de compuestos adecuados de naftoquinona son alquilnaftoquinonas con grupos alquilo, cada uno con uno a seis átomos de carbono al menos en las posiciones 2 y 3, por ejemplo, 2,3-dietilnaftoquinona, 2-metil-3-etilnaftoquinona, 2-metil-3-n-butilnaftoquinona, 2-metil-3-n-propilnaftoquinona o 2,6-dimetil-3-etilnaftoquinona. El compuesto preferido de quinona es 2-etilantraquinona.

30 En el curso del procedimiento para producir peróxido de hidrógeno, se forman compuestos de antraquinona hidrogenados en el núcleo, como tetrahydroetilantraquinona, que se puede considerar también como 2,3-tetrametilen-1,4-naftoquinona. Estos compuestos no se deshidrogenan fácilmente, y en un



374092

procedimiento cíclico de este carácter se establece una con-
centración equilibrada de estos compuestos, que son de uti-
lidad en la producción de peróxido de hidrógeno. Cuando
usamos los términos quinona y quinol comprenden aquí sus
5 derivados hidrogenados útiles respectivos.

El sistema disolvente empleado en un procedimiento
para producir peróxido de hidrógeno suele comprender una
combinación de disolventes. Con preferencia se utiliza una
mezcla de al menos un hidrocarburo aromático en el que la
10 quinona es soluble, y al menos un éster de ciclohexanol en
el que es soluble el quinol. Conviene que el éster de ci-
clohexanol sea acetato de metilciclohexilo, que puede usar-
se en cualquiera de sus formas isoméricas o sus mezclas. Con
preferencia, el hidrocarburo aromático es una mezcla de va-
rios hidrocarburos aromáticos obtenidos como fracción de pe-
15 tróleo con punto de ebullición inicial de 145°C a 150°C,
y final de unos 210°C. Tal fracción de petróleo se expende
en el comercio con el nombre comercial de "Aromasol". El
éster de ciclohexanol está presente con ventaja a 25-80%
20 v/v, o mejor a un 50% v/v de la mezcla disolvente. Se han
sugerido otros sistemas disolventes para uso en un procedi-
miento de producción de peróxido de hidrógeno; por ejemplo,
una mezcla de uno o varios alquilnaftalenos, en particular
dimetilnaftaleno, con diisobutilcarbinol, y una mezcla de
25 xileno, octanol y acetofenona. También pueden servir como
factor disolvente de quinona en un sistema disolvente ade-
cuado compuestos de difenilo tales como metildifenilo, ditol-
ilietano, difenilmetano y metildibencilo.

Algunos de los subproductos formados en el curso de
30 un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno no par-
ticipan en el proceso, ni son regenerables a sus compuestos

374092



5 primarios útiles. Tales subproductos comprenden principal-
mente los productos de degradación de la quinona empleada
en el procedimiento, aunque puede haber también productos
de degradación del disolvente. Esta pérdida de quinona es
compensable por la introducción de más compuesto de quinona
en la solución de trabajo. Sin embargo, el aumento gradual
consiguiente de la concentración global de los sólidos en
la solución de trabajo hace ésta más densa, y conviene man-
10 tener esta mayor densidad dentro de límites reduciendo la
cantidad de subproductos no regenerables en la solución de
trabajo citada. Es ventajoso que esta cantidad de subproduc-
tos no regenerables no llegue a 250 g/l, o mejor a 200 g/l,
o mejor aún a 150 g/l, de la solución de trabajo, para lo
cual, se retiran los subproductos de una parte al menos de
15 la solución de trabajo, y se reciclan el disolvente y la
quinona.

El presente invento comprende un procedimiento para
tratar una solución de trabajo, con uno o mas compuestos
adecuados de quinona disueltos en un sistema disolvente com-
20 puesto de un disolvente de quinol y otro de quinona, y una
proporción de subproductos no regenerables por efecto del
empleo de la solución de trabajo en un procedimiento conti-
nuo para producir peróxido de hidrógeno, en el cual se some-
te dicha solución a una serie de ciclos de operaciones que
25 comprenden cada uno hidrogenación catalítica, con formación
de quinol; oxidación, con formación de quinona y peróxido
de hidrógeno, y extracción de este último de la solución de
trabajo hidrogenándola y retirando de ella el sistema disol-
vente mientras se mantiene el quinol hidrogenado; tratando
30 el residuo que contiene quinol y subproductos no regenera-
bles con un disolvente de hidrocarburo aromático, y recupe-

374092



rando quinol de la solución resultante.

Es ventajoso utilizar un disolvente de hidrocarburo aromático como factor disolvente de quinona en la solución de trabajo. Con preferencia, es el mismo empleado para tratar el residuo, ya que reduce la contaminación de esa solución al volver a ella preferiblemente como quinonas los quinoles recuperados. Pero esto no es esencial, y los disolventes utilizables comprenden alquilbencenos, como xileno, u otras fracciones de petróleo, como la conocida por el nombre comercial de "Shellsol", u otros disolventes aromáticos conocidos como disolventes de quinona en sistemas de este carácter empleados en la producción de peróxido de hidrógeno. Como la quinona se recupera menos fácilmente que el quinol de disolventes hidrocarburos aromáticos, la solución de trabajo se reduce hasta el grado máximo posible. Lo mejor es retirar la solución de trabajo del proceso de producción de peróxido de hidrógeno después de hidrogenar y antes de oxidar. La solución de trabajo retirada se somete luego, con ventaja, a una nueva hidrogenación, mejor hasta que ya no absorba mas hidrógeno. Cuando el procedimiento para producir peróxido de hidrógeno emplea un catalizador de hidrogenación suspendido en la solución de trabajo, puede usarse este mismo catalizador para hidrogenar de nuevo, aunque es mejor servirse de otro.

El presente procedimiento se realiza con ventaja en sólo una porción de la solución de trabajo que, por ejemplo, se toma continuamente del proceso de producción de peróxido de hidrógeno. Como dicha solución se somete con preferencia a hidrogenación completa según el invento, puede ser necesario introducir una nueva cantidad del disolvente no aromático de quinol en la porción de solución operante retirada

374092



5 para tratamiento antes de terminar la hidrogenación, a fin de evitar que el quinol cristalice. Una cantidad adecuada de disolvente de quinol que puede añadirse es 15-30% en volumen de la porción de solución que ha de someterse a tratamiento. También es posible emplear un disolvente de quinol distinto del empleado en la solución operante.

10 En vista de la posible pérdida de quinona, si existe durante el tratamiento conforme a este invento, es preferible realizar todo procedimiento, después de hidrogenar y hasta que se separen de la solución de subproductos no regenerables los cristales de quinol, en una atmósfera inerte, para evitar que el quinol se oxide. Mantener esta atmósfera inerte es de gran importancia para la eficacia del invento. Sirven para el caso nitrógeno o hidrógeno,

15 La solución de trabajo hidrogenada por completo se filtra con ventaja para eliminar todo el catalizador de hidrogenación, pues la presencia de indicios del catalizador de hidrogenación puede iniciar una reacción independiente, que comprende reducción del peróxido de hidrógeno residual, con desprendimiento de oxígeno molecular y oxidación consiguiente de quinol, para producir quinona y más peróxido de hidrógeno, lo cual puede afectar seriamente a la eficacia de del presente procedimiento.

25 Según este invento, el sistema disolvente se retira de la solución de trabajo hidrogenada, por ejemplo, destilando a presión reducida mientras se mantiene una atmósfera inerte o reductora. Sirve una temperatura de destilación de 50°C a 90°C, a una presión absoluta de 10 a 15 mm de Hg.

30 El residuo de destilar comprende una mezcla de quinol con derivados de éste hidrogenados en el núcleo, y subproductos no regenerables del procedimiento de producción de

374092



peróxido de hidrógeno. La mezcla se trata ventajosamente con disolventes hidrocarburo aromático introduciendo éste disolvente en la vasija de destilación que la contenga, mejor mientras la mezcla esté caliente aún. Conviene calentar el disolvente para favorecer la disolución, y la solución resultante debe tener una temperatura superior a 50°C. Se prefiere que la cantidad de disolvente baste para disolver todo el residuo de destilar, por ejemplo, 50 a 200 ml, y mejor 75 a 150 ml por 200 g de residuo. Conviene no emplear mucho más disolvente del necesario para disolver el residuo, aumentando así la tendencia del quinol a cristalizar al enfriarse. El tratamiento con disolvente de hidrocarburo aromático se deberá practicar en lo posible agitando. La solución templada resultante se enfría, por ejemplo, de 20°C a -10°C, y mejor de 0°C a -10°C, y se aísla el precipitado cristalino de quinol obtenido. Es muy de desear que la cristalización se desarrolle también en medio inerte o reductor.

Los cristales de quinol recuperados se disuelven en el sistema disolvente usado en el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno, por ejemplo, en una mezcla a volúmenes iguales de "Aromasol" y acetato de metilciclohexilo, si se emplea ésta como sistema disolvente, y se oxidan antes de emplearlas de nuevo para tal producción.

La solución de subproductos no regenerables se trata para recuperar el disolvente, que se utiliza de nuevo conforme al invento.

Un método alternativo de recuperar quinol de la solución en hidrocarburo aromático consiste en extractar con un disolvente adecuado en donde el quinol se disuelve con facilidad, y apenas lo hagan los subproductos. Un ejemplo de tal



374092

disolvente es propilenglicol. Conviene efectuar más de una extracción, por ejemplo, cuatro sucesivas. El volúmen de disolvente empleado en cada extracción es $1/4$ a $3/4$ del de disolvente hidrocarburo aromático, a ser posible. Es ventajoso extractar a una temperatura a la que el quinol apenas se disuelva en el disolvente hidrocarburo aromático, por ejemplo, a 15°C .

El presente invento comprende en particular un procedimiento para tratar una solución de trabajo que consta de un compuesto adecuado de quinona disuelto en una mezcla de uno o varios hidrocarburos aromáticos y uno o más ésteres de ciclohexanol, con una proporción de subproductos no regenerables resultantes del uso de dicha solución de trabajo en un procedimiento continuo para producir peróxido de hidrógeno, en el que la solución de trabajo se somete a una serie de ciclos de operaciones constituidos por hidrogenación catalítica, que produce quinol; oxidación, que da quinona y peróxido de hidrógeno, y extracción del peróxido de hidrógeno formado a partir de la solución de trabajo, la cual comprende hidrogenar virtualmente por completo la solución de trabajo, y, mientras se mantiene en ella el quinol resultante hidrogenado y en solución, añadiendo más éster de ciclohexanol, retirar los catalizadores de hidrogenación; destilar la solución de trabajo a presión reducida para separar la mezcla de hidrocarburo y éster de ciclohexanol del quinol y los subproductos no regenerables; disolver el residuo resultante en un disolvente hidrocarburo aromático, como mínimo a 50°C ; cristalizar quinol en la solución obtenida, a una temperatura inferior a 20°C , y aislar el quinol cristalizado.

El procedimiento se conduce con ventaja en forma cíclica redisolviendo el quinol recuperado en la solución de tra-

374002



5 bajo o en su disolvente de quinol, y devolviéndolo al proceso de producción de peróxido de hidrógeno, y/o devolviendo al mismo la solución de trabajo retirada del quinol, y/o separando el disolvente de hidrocarburo aromático de la solución de subproductos no regenerables que queda después de aislar el quinol, y reciclándolo para disolver más residuo remanente después de separar del quinol la solución de trabajo.

10 A continuación se describe un aparato apropiado para la realización del procedimiento, con referencia al dibujo anexo.

15 El aparato comprende un hidrogenador 1, con conductos 2, 3 y 4, tubo de reciclar 5 y conducto 6 conectado al 3. Unos filtros 7 están conectados por el tubo 8 al hidrogenador 1, y desde el otro lado del filtro, unas placas 9 están unidas por el conducto 10 al evaporador 11. Este evaporador 11 está conectado a los conductos 12, 13, y evacuador de sólidos 14. Un disolvedor 15 está conectado al conducto 14, y está conectado a un tubo 16. El refrigerador 17 comunica con el disolvedor 15 por el conducto 18, y con el filtro 20 por el conducto 19. El filtro 20 está alojado en el recipiente 21, conectado con el tubo 22, y tiene, como el recipiente 21, un evacuador de sólidos 23, que impide el escape de aire al recipiente 21, y un conducto 24. El evaporador 25 comunica con el tubo 24, y está provisto de evacuador de sólidos 26 y el tubo 27.

20 El aparato funciona ventajosamente como sigue: La solución de trabajo procedente de la producción de peróxido de hidrógeno y cargada de subproductos no regenerables se retira después de hidrogenarla y antes de oxidarla, y se lleva por el tubo 3 al hidrogenador 1, añadiendo mas disolvente

30

374092



de quinol por el conducto 6. Se introduce hidrógeno por el conducto 2, y se devuelve al ciclo por el tubo 5. Por el conducto 4 se introduce catalizador. Se sigue hidrogenando hasta que no se absorba más hidrógeno. La solución hidrogenada se hace pasar por el conducto 8 y por filtros 7. Periódicamente, las placas del filtro 9 se lavan para devolver catalizador al hidrogenador 1. Se pasa solución totalmente hidrogenada por el conducto 10 al evaporador 11, mantenido a presión reducida, con preferencia a 10-60 mm de Hg. Por el conducto 12 se mantiene un flujo de gas inerte o reductor. Por el tubo 13 se retira el sistema disolvente evaporado, y residuo sólido se retira por el tubo 14, provisto de admisión 35 de gas inerte o reductor, al disolvedor 15. Se introduce disolvente de hidrocarburo aromático por el conducto 16, y en éste se disuelve el residuo que contiene quinol y subproductos no regenerables. La solución resultante se pasa por el conducto 18, el refrigerador 17 y el conducto 19 al filtro 20, donde se hace pasar bajo una atmósfera inerte o reductora mantenida por un gas de esa propiedad suministrado por el tubo 22. Los cristales de quinol filtrado y purificado se recuperan a través del evacuador de sólidos 23. El filtrado que contiene disolvente de hidrocarburo aromático se lleva por el tubo 24 al evaporador 25, donde se recupera el disolvente como vapor por el conducto 27. El residuo se desaloja por el evacuador de sólidos 27.

El aparato y el procedimiento reseñados se pueden modificar, por ejemplo, como sigue: Es posible variar el número de filtros. El conducto 13 se puede conectar al condensador 28, donde se condensa el vapor del sistema disolvente; y este condensador 28, puede conectarse al disolvedor 30. El evacuador de sólidos 23 se puede unir también por el tubo 31 al disolvedor 30; y los quinoles recuperados pasan a éste disolvedor 30, y

374092



5 aquí se disuelven los quinoles en el sistema disolvente recuperado, y la solución resultante se devuelve por el conducto 32 al proceso de producción de peróxido de hidrógeno. El tubo 27 se puede conectar al condensador 33, donde se condensa el vapor de hidrocarburo aromático y se lleva por el conducto 34 y 16 nuevamente al disolvedor 15, para disolver mas residuo. Otros tubos de admisión pueden disponerse en caso necesario para proporcionar al aparato una cantidad suficiente de gas inerte o reductor. El filtro 20 puede ser giratorio de vacío, y el evacuador 23, una válvula rotativa.

10 Con preferencia, el procedimiento se conduce con las modificaciones precitadas, con lo que el quinol recuperado se redisuelve en sistema disolvente recuperado y se devuelve al proceso de producción de peróxido de hidrógeno, y el disolvente de hidrocarburo aromático sirve de nuevo para disolver mas residuo del evaporador 3. Es mejor proceder del modo mas continuo posible, dada la necesidad de hacer funcionar algunos de los elementos del aparato por tandas o

15

20 cargas.

El invento se ilustra: a continuación por medio de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1º.-

Una solución de trabajo utilizada en un proceso continuo de producción de peróxido de hidrógeno, tenia esta composición:

Etilantraquinona	30 g/l
Etilantraquinona hidrogenada en el núcleo	70 g/l
Subproductos no regenerables	97 g/l

30 en un disolvente compuesto de una mezcla a volúmenes iguales de "Aromasol" y acetato de metilciclohexilo.

374092



A 100 ml de la solución de trabajo se añadieron 20 ml de acetato de metilciclohexilo, para disolver el quinol formado al hidrogenar la solución de trabajo.

5 La solución de hidrógeno a temperatura ambiente, en presencia de un catalizador de Pd, empleando un frasco de hidrogenación usual y una bureta de gases, hasta que cesó la absorción de hidrógeno. Manteniendo una atmósfera de nitrógeno, la solución hidrogenada se pasó por un filtro de vidrio sinterizado, para eliminar el catalizador, y el
10 disolvente se retiró por destilación a 10-15 mm de Hg, entre 50° y 90°C de temperatura. Se disolvió el residuo en 150 ml de "Aromasol", y se redujo la temperatura a 10°C para cristalizar el quinol. En atmósfera de nitrógeno, se filtró luego la suspensión para recuperar quinol.

15 La extracción útil resultó ser de 72,8% y la pureza de las quinonas recuperadas fue de 78%.

EJEMPLO 2º.-

Se procedió como en el ejemplo 1º, sustituyendo el "Aromasol" por 100 ml de xileno.

20 La extracción útil fué de 62,4% y de 60,5% la pureza de las quinonas recuperadas.

EJEMPLO 3º.-

25 Se procedió como en el ejemplo 1º, pero se emplearon sólo 75 ml de "Aromasol", y las quinonas se cristalizaron a 0°C.

La extracción útil fue de 81,8% y de 63,7% la pureza de las quinonas recuperadas.

EJEMPLO 4º.-

30 Hasta la disolución de quinonas y de subproductos no regenerables en Aromasol, se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 1º. Luego se extractó la solución de Aromasol

374002



una vez con 75 ml de propilenglicol y tres veces con porciones de 50 ml de propilenglicol, siempre a 15°C.

La extracción útil fue de 74,4% y la pureza del producto, de 64,4%:

5

N O T A

Se reivindica como objeto de esta Patente:

10 1.- Procedimiento para la obtención de peróxido de hidrógeno mediante el tratamiento de una solución de trabajo que comprende uno o más compuestos adecuados de quinona disueltos en un sistema disolvente que consta de un disolvente de quinol y otro de quinona, con una proporción de subproductos no regenerables resultante del empleo de
15 la solución de trabajo en un proceso continuo. Según cuyo procedimiento se somete dicha solución de trabajo a una serie de ciclos de operaciones, cada uno de los cuales consta de hidrogenación del catalizador conformación de quinol, oxidación con formación de quinona y peróxido de hidrógeno,
20 y extracción del peróxido de hidrógeno de la solución de trabajo, manteniendo hidrogenado el quinol resultante mientras se retira de la solución el sistema disolvente, tratando el residuo que contiene quinol y subproductos no regenerables con undisolvente de hidrocarburo aromático, y recuperando quinol de la solución obtenida.
25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente de quinona de la solución de trabajo es un disolvente de hidrocarburo aromático como el empleado para tratar el residuo.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el disolvente para tratar el residuo es una

374092



fracción de petróleo con punto de ebullición de 145º a 210º C.

5 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente de quinol de la solución de trabajo es acetato de metilciclohexilo.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema disolvente consta de una mezcla a volúmenes iguales de acetato de metilciclohexilo y una fracción de petróleo que hierve entre 145º y 210ºC.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplean 50-200 ml de disolvente por 200 g de residuo.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos de quinona empleados en la solución de trabajo son 2-etilantraquinona o derivados cíclicos hidrogenados de ella.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de trabajo que ha de tratarse contiene entre 100 y 250 g de subproductos no regenerables por litro.

25 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de trabajo que ha de tratarse se retira de su mayor parte de la solución de trabajo y se hidrogena catalíticamente, hasta que cese la absorción de hidrógeno.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que, antes de terminar la hidrogenación, se añade otra cantidad del disolvente de quinol de la solución de trabajo.

30 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de trabajo hidrogenada que ha de tratarse se filtra antes de retirar el sistema disolvente.

374002



5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema disolvente se retira de la solución de trabajo hidrogenada que ha de tratarse destilando a presión reducida y en una atmósfera inerte.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la destilación se conduce entre 50°C y 90°C, en presencia de una atmósfera de nitrógeno consistente como máximo de 60 mm de Hg. absoluto.

10 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente de hidrocarburo aromático empleado para disolver el residuo se temple de manera que la solución resultante tenga una temperatura como mínimo de 50°C.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la solución resultante se enfría a una temperatura de -10°C a +20°C para precipitar quinol.

20 16.- Procedimiento según la reivindicación 14, en el que se recupera quinol de la solución templada mediante extracción con un disolvente de quinol no miscible con el disolvente de hidrocarburo aromático.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el disolvente de quinol es dipropilenglicol.

25 18.- Procedimiento según la reivindicación 16 o 17 en el que la extracción se efectúa a 15°C.

30 19.- Procedimiento para tratar una solución de trabajo que comprende un compuesto adecuado de quinona disuelto en una mezcla de uno o varios hidrocarburos aromáticos y uno o varios ésteres de ciclohexanol, con una proporción de subproductos no regenerables por efecto del empleo de la solución de trabajo en un proceso continuo para producir

374092



5 peróxido de hidrógeno, en el que la solución de trabajo
citada se somete a una serie de ciclos de operaciones que
consta cada uno de hidrogenación catalítica con formación
de quinol, oxidación con formación de quinona y peróxido
de hidrógeno, y extracción de éste peróxido de hidrógeno
formado de la solución de trabajo consistente en substan-
cia en hidrogenar por completo la solución de trabajo,
mientras se mantiene en ella hidrogenado el quinol resultan-
te disuelto mediante adición de más éster de ciclohexanol
10 en retirar los catalizadores de hidrogenación; destilar la
solución de trabajo a presión reducida, para separar la
mezcla de hidrocarburo y éster de ciclohexanol del quinol
y los subproductos no regenerables; disolver el residuo
resultante en un disolvente de hidrocarburo aromático al
15 menos de 50°C; cristalizar quinol en la solución obtenida,
a menos de 20°C, y aislar el quinol cristalizado.

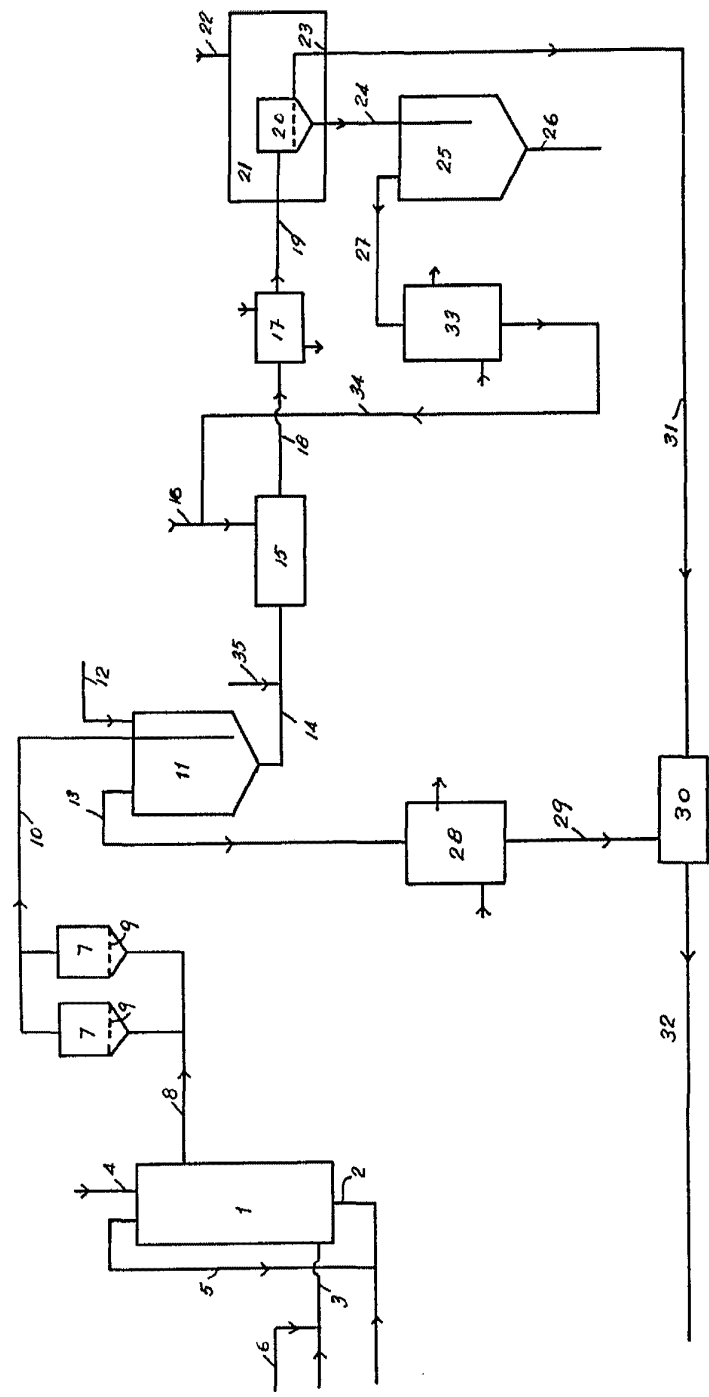
20.- Procedimiento para la obtención de peróxido de hidrógeno.

20 Esta memoria consta de dieciséis hojas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 20 NOV. 1968

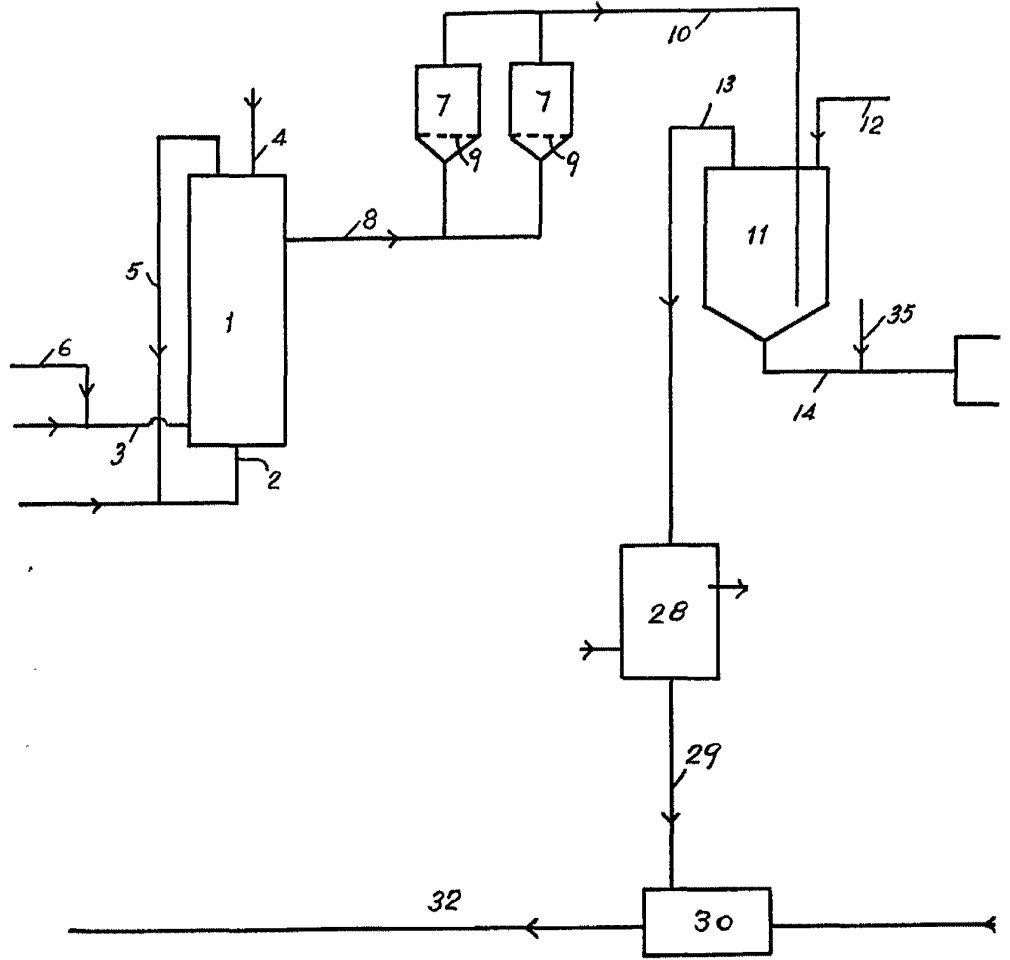
P. A.

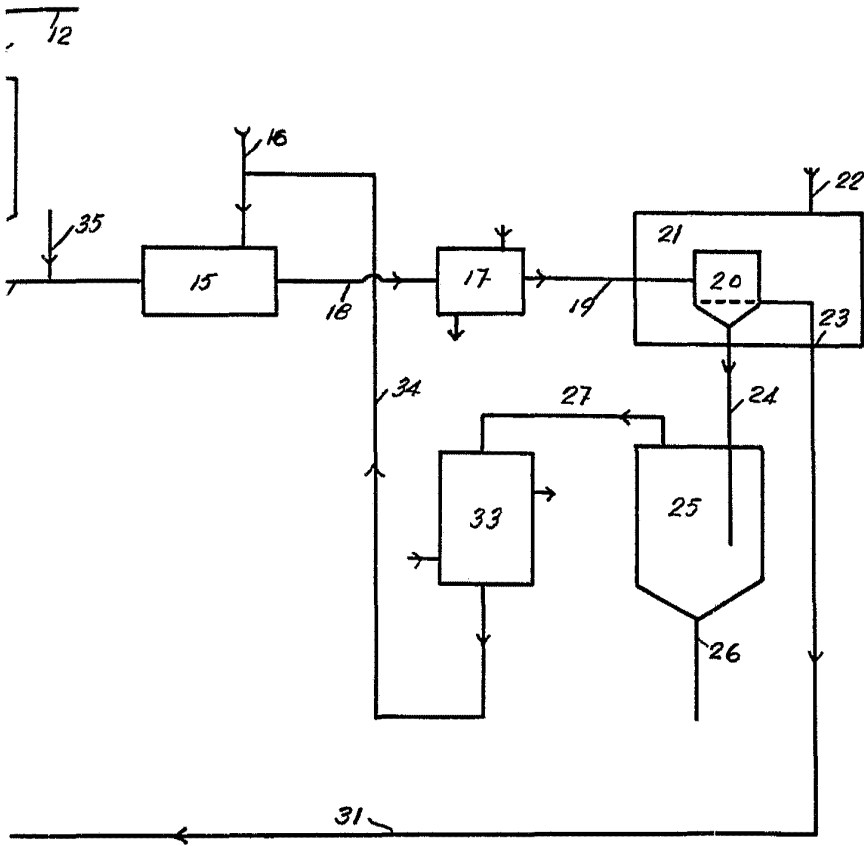




REGISTRACION
11/11/11

LAPORTE IND. LTD.





PAR AUTORIZACIÓN