

414852

27



F.C. 30-V-75

P.- 54.509

2504 S/MHP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: C08C, C08L

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de STALICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN LATEX DE UN POLIME-
MERO CAUCHOIDE"

(Clase Internacional C08c)

414852

414852

27



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un látex de un polímero similar al caucho o cauchoide a partir de una solución del polímero en un disolvente orgánico, del tipo que comprende emulsionar la solución del polímero en agua posiblemente con la ayuda de agentes emulsionantes, evaporar el disolvente orgánico y separarlo en estado gaseoso.

Muchos polímeros similares al caucho pueden ser preparados por polimerización en emulsión en la cual el polímero similar al caucho se obtiene en forma de una emulsión acuosa. A partir de emulsiones acuosas de este tipo, es posible preparar látices de una manera sencilla, por eliminación del monómero no convertido y si así se desea parte del agua, por ejemplo, por evaporación súbita.

La preparación de polímeros similares al caucho por polimerización en solución es de creciente significación, debido particularmente al desarrollo de los polímeros similares al caucho derivados de dos o más α -alquenos y posiblemente uno o más dienos no-conjugados, por ejemplo, copolímeros y terpolímeros basados en eteno y propeno y/o buteno-1, polímeros estereoespecíficos de dienos conjugados, y copolímeros de bloque de la fórmula general A-B o A-B-A, don-

414852



de A es un bloque de polímero no-elastómero y B un
bloque de polímero elastómero. Dichos polímeros simi-
lares al caucho se obtienen en forma de una solución
en un disolvente, generalmente un disolvente orgáni-
co.

5

Es posible preparar látices de dichas so-
luciones de polímeros por el método comúnmente usado
para los polímeros en emulsión. Para hacer a los polí-
meros obtenidos por polimerización en solución apropia-
dos para las aplicaciones en las cuales se desee o se
requiera, obtener látices de estos polímeros, se han
hecho intentos de preparar látices a partir de solucio-
nes de polímeros.

10

15

Así, se ha propuesto dispersar las solu-
ciones de polímeros en agua y eliminar el disolvente
orgánico de la dispersión por evaporación. Sin embar-
go dicho procedimiento no es practicable, ya que la
emulsificación de la solución de polímero en agua requie-
re generalmente una cantidad considerable de emulsifi-
cante, la presencia del cual da lugar a dificultades en
la evaporación del disolvente. Así, grandes cantidades
de espuma que es estable bajo las condiciones de evapo-
ración se forman en la superficie de la emulsión acuo-
sa, de manera que es difícil de conseguir una separa-
ción eficiente y rápida del disolvente evaporado y la

20

25

20.7.73

414852



fase líquida. Además se requieren grandes áreas su-
perficiales para la evaporación para obtener una se-
paración suficientemente rápida del disolvente gaseo-
so. Se ha sugerido que la separación del disolvente
5 gaseoso y la fase líquida se puede mejorar añadiendo
compuestos que suprimen la formación de espuma en la
emulsión acuosa o destruir la espuma formada durante
la evaporación del disolvente orgánico por medios me-
cánicos, por ejemplo, por agitadores. Dichos métodos
10 presentan también problemas prácticos. Muchos compues-
tos supresores de espuma son perjudiciales para las
propiedades de los látices finales. La destrucción de
la espuma por medios mecánicos da como resultado una
baja estabilidad mecánica de las emulsiones acuosas
15 de polímeros similares al caucho. Si las fuerzas me-
cánicas aplicadas son suficientemente grandes para des-
truir la espuma, coagula el polímero similar al cau-
cho.

El procedimiento de acuerdo con la in-
20 vención proporciona un procedimiento para preparar
un látex de un polímero similar al caucho a partir de
una solución del polímero en un disolvente orgánico
que comprende emulsionar la solución del polímero en
agua posiblemente con la ayuda de agentes emulsionan-
25 tes, evaporar el disolvente orgánico con lo que se for-

414852



5 ma un producto espumoso de los componentes, siendo separado del mismo el disolvente que queda en dicho producto espumoso, en estado gaseoso introduciendo el producto espumoso en un espacio radialmente simétrico donde se produce un flujo rotatorio de dicho producto espumoso por medio de una corriente de gas y/o vapor.

10 Las soluciones del polímero de partida usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención son soluciones de polímeros similares al caucho en un disolvente orgánico, conteniendo dichas soluciones preferiblemente de 10 a 250, y particularmente de 50 a 150 gramos de polímero por litro de disolvente. Dichas soluciones se pueden obtener por cualquier método apropiado, por ejemplo, absorbiendo un polímero similar al caucho en un disolvente orgánico o preferiblemente por polimerización en solución. Cualquiera disolvente apropiado puede ser usado, por ejemplo alcanos de C_1-C_5 , cicloalcanos o alquenos que contienen, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono por molécula. Ejemplos particulares de dichos disolvente son el propano, butano, pentano, propeno, hepteno, hexano, heptano, benceno, y ciclohexano o puede ser usada una mezcla de dos o más disolventes, 20 por ejemplo gasolina. El disolvente puede también con- 25

20.7.73



27
414852

tener uno o más átomos de halógeno por molécula, por ejemplo tricloroetano. Se usa preferiblemente un disolvente con un punto de ebullición por debajo de 90 °C. La invención puede ser aplicada a cualquier polímero similar al caucho, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros, copolímeros de bloque y polímeros de injerto. Ejemplos de polímeros similares al caucho son los polímeros estereoespecíficos de dienos conjugados por ejemplo isopreno o butadieno, copolímeros de dichos dienos con compuestos monovinil-aromáticos, por ejemplo, estireno, copolímeros de dienos conjugados con acrilonitrilo, y copolímeros similares al caucho de eteno, al menos otro α -alqueno y, si se desea uno o más polienos, por ejemplo copolímeros eteno propeno similares al caucho y terpolímeros o derivados que contienen halógenos de dichos copolímeros. Ejemplos particulares de polienos que se pueden usar como comonómeros son el hexadieno-1,4, el dicitlopentadieno, los 5-alcoholiden-norbornenos-2 por ejemplo el 5-etiliden-norborneno-2 y el 5-propiliden-norborneno-2 y el ciclooctadieno.

Los copolímeros de bloque elastómeros de fórmula general A-B o A-B-A, donde A es un bloque de polímero no elastómero por ejemplo estireno o α -metil-estireno, y B es un bloque de polímero elastómero

414852



por ejemplo de un dieno conjugado tal como isopreno o butadieno, pueden usarse en calidad de polímero similar al caucho.

5 La emulsificación de la solución del polímero se efectúa poniendo la solución del polímero en contacto con el agua y, si se desea, uno o más agentes emulsificantes. Dichos agentes emulsificantes pueden ser de carácter aniónico, catiónico, o no-iónico. Ejemplos particulares de agentes emulsificantes aniónicos son las sales de sodio o potasio de los ácidos grasos superiores o ácidos resínicos por ejemplo ácido 10 oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido araquídico, ácido ricínico, y los sulfatos y sulfonatos de dichos compuestos, por ejemplo el laurilsulfato de sodio y lauril- 15 sulfonato de sodio. Ejemplos de emulsificantes catiónicos son, los aminoácidos, por ejemplo el cloruro de tridecil-bencenohidroxietilimidazol y el cloruro de estearildimetilbencilamonio.

20 Ejemplos de emulsificantes no iónicos son los ésteres fosfóricos de los alcoholes superiores por ejemplo alcohol caprílico y octílico, monoésteres del ácido oleico y pentaeritrita, por ejemplo tales como monooleato de sorbita y derivados de óxido de polietileno. 25

414852



La solución de polímero, agua y emulsi-
ficantes si hay alguno, pueden ponerse en contacto de
cualquier manera apropiada, por ejemplo con el uso
de un homogenizador o un dispositivo obtenido bajo
5 la Marca Registrada ULTRA-TURRAX. La cantidad de emul-
sificante que se puede usar depende de un cierto nú-
mero de condiciones, incluyendo por ejemplo, la na-
turaleza y la concentración de la solución del polí-
mero usada. Las cantidades generalmente usadas están
10 entre 1 y 40 partes por cada 100 partes del políme-
ro, preferiblemente entre 3 y 15 partes por cada 100
partes del polímero.

La cantidad de agua usada para la emul-
sificación está generalmente entre 40 y 300 partes
15 por 100 partes de la solución del polímero, aunque
se puede usar una cantidad mayor.

La generación del producto espumoso a
partir de la emulsión se prepara por evaporación del
disolvente, posiblemente después de poner primeramen-
20 te la emulsión en forma de crema. Con el fin de eva-
porar el disolvente orgánico, la emulsión puede ser
calentada o sometida a una disminución de presión, o
por una combinación de dichos métodos, por ejemplo,
un tratamiento térmico seguido de una reducción de la
25 presión. La evaporación del disolvente orgánico puede

414852



ser llevada a cabo en cualquier dispositivo apropiado, por ejemplo, el disolvente puede ser evaporado por medio de un intercambiador de calor.

5 El tiempo que se necesita para formar un producto espumoso a partir de sustancialmente todos los componentes de la emulsión que quedan después de la evaporación del agua, depende de factores tales, como la naturaleza del disolvente orgánico usado, la viscosidad de la emulsión, la temperatura
10 y/o la presión, a la cual se realiza la formación de la espuma, y el equipo particular usado, cuyo tiempo puede fácilmente determinarse por simple experimentación.

15 Durante la etapa de producción de espuma, no todo el disolvente orgánico puede ser eliminado del polímero, estando entonces las partículas coloidales del polímero en un estado hinchado formando un producto viscoso. La formación de tal producto puede ser inhibida llevando a cabo el tratamiento
20 de producción de espuma en presencia de los compuestos que supriman la formación de fango, por ejemplo, compuestos oxigenados orgánicos, por ejemplo, isopropanol. Dichos compuestos pueden ser añadidos antes y/o durante la formación de la espuma.

25 El disolvente orgánico se separa del pro-

414852



ducto espumoso en el procedimiento de acuerdo con la invención pasando el producto espumoso a un espacio radialmente simétrico en el que se produce un flujo rotatorio por medio de una corriente de gas o vapor. Con el fin de separar el disolvente orgánico gaseoso del producto espumoso, puede emplearse, una corriente de por ejemplo, aire, nitrógeno, dióxido de carbono o vapor de agua, o vapores de un disolvente orgánico. Se prefiere usar un flujo gaseoso de un disolvente orgánico gaseoso que es idéntico al disolvente en el cual se ha disuelto el polímero similar al caucho, para evitar la formación de costra del polímero similar al caucho en el aparato usado.

La velocidad a la que se introduce el gas y/o la corriente de vapor por ejemplo, soplando en el espacio radialmente simétrico para producir fuerzas de cizallamiento que sean suficientemente grandes para que destruyan la espuma, depende de muchos factores, que incluyen las dimensiones del espacio radialmente simétrico, la viscosidad del producto espumoso, y la temperatura. En muchos casos, un flujo de gas de aproximadamente 30 metros/segundo es suficiente para destruir la espuma, siendo fácilmente determinada la velocidad particular de flujo requerida por simple experimentación.

414852



Las corrientes de gas y/o vapor usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención deben tener preferiblemente una temperatura igual o mayor que la del punto de ebullición del disolvente orgánico en el cual se disolvió el polímero similar al caucho, para impedir la condensación del vapor del disolvente en el producto espumoso antes de la etapa de separación. Si se usa un compuesto oxigenado orgánico para evitar la formación de fango el cual forma una mezcla azeotrópica con el disolvente orgánico y posiblemente agua, la temperatura de las corrientes de gas y/o vapor es preferiblemente igual o mayor que la del punto de ebullición de dicha mezcla azeotrópica. El látex acuoso obtenido después de la separación del disolvente orgánico en el espacio radialmente simétrico, contiene todavía en la mayor parte de los casos algo de disolvente orgánico que puede ser separado del mismo de una manera sencilla, por ejemplo por medio de recirculación o un evaporador de película, o por evaporación cuidadosa en un recipiente bien agitado. También es posible liberar el látex acuoso resultante de indicios de disolvente, sometiéndolo a un tratamiento adicional de espuma y luego pasándolo a un espacio de rotación simétrico. La temperatura a la cual se efectúa la segun-

20.7.73



da etapa de producción de espuma puede ser expeditivamente varios grados de temperatura más altos que en el primer tratamiento.

5 Cuando se separan los indicios del disolvente orgánico el látex acuoso puede también ser concentrado hasta un cierto grado por evaporación del agua. Dependiendo del uso al que está destinado el látex, se puede tolerar una pequeña cantidad de disolvente orgánico residual. Si así se desea, el látex
10 acuoso así obtenido puede ser concentrado hasta un contenido de sólidos más alto, por ejemplo por encima del 50 % en peso, mediante una etapa de centrifugación, por medio de agentes químicos, o por procedimientos de electrodecantación. Ejemplos de los agentes químicos que pueden ser usados son hidroxietil-
15 celulosa, carboximetilcelulosa, alginatos, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, poli (acrilato de amonio) y óxido de polietileno. La capa de suero formada en este procedimiento, es decir la capa acuosa
20 con un bajo contenido de polímero dispersado y un alto contenido de espesante y emulsificante, puede ser recirculada.

La invención se describe e ilustra a continuación de modo más particular en los Ejemplos
25 siguientes en unión de los dibujos que se acompañan

414852



en los cuales

La Fig. 1 es una representación esquemática de una realización del procedimiento para la preparación de un látex,
5 la Fig. 2 es un corte longitudinal a través de un ciclón que se puede usar en el procedimiento de la Fig. 1,
la Fig. 3 es un corte transversal a través del ciclón a lo largo de la línea IIIJ-III
10 en la Fig. 2,
la Fig. 4 es un corte longitudinal a través de una realización adicional de un ciclón que se puede usar en el procedimiento de la Fig. 1,
15 la Fig. 5 es un corte transversal a través de otra realización del ciclón, y
la Fig. 6 es un corte longitudinal a través de una realización adicional del ciclón.

20 Ejemplo 1

Una solución de caucho como se describe más adelante se introdujo en un aparato emulsificador 2 del tipo Ultra-Turrax a una velocidad de 40
25 litros/hora y se emulsificó con 20 litros de agua,

414852



5 7,2 litros de isopropanol, 100 gramos de cada uno de los emulsificantes obtenidos bajo las Marcas Registradas ANTAROX CO 710 y DUPONOL C. El agua y el isopropanol se añadieron a través de la tubería 3 y los emulsificantes a través de la tubería 4.

10 La solución de caucho empleada fue un terpolímero de eteno/propeno/diciclopentadieno, obtenido bajo la Marca Registrada KELTAN 520, el cual se disolvió en gasolina de un intervalo de ebullición de 62 a 82 °C y el cual tenía un contenido de sólidos de 50 gramos por litro. Para enmascarar cualquier residuo de catalizador en el terpolímero, la sal de sodio del ácido etilendiaminotetraacético se añadió a través de la tubería 5 a un caudal de 10 gramos/hora. Durante la emulsificación el pH se mantuvo en 10 por medio de una solución de hidróxido de sodio. La emulsión se extrajo a través de la tubería 6 y por medio de la bomba 7 se hizo pasar a través de un intercambiador de calor 8 cuya temperatura en las paredes se mantuvo a aproximadamente 75 °C. La evaporación de la gasolina como una mezcla azeotrópica ternaria con isopropanol y agua originó la formación de un producto espumoso con una temperatura de aproximadamente 66 °C, el cual se introdujo en el centro de un ciclón 10 a través de la tubería 9. El ciclón

15

20

25

20.7.73

414852



5 utilizado fue del tipo que se muestra en la Fig. 4
como más abajo se describe. El flujo rotatorio se
produjo haciendo pasar una corriente de vapor con-
sistente en una mezcla de 94 partes en volumen de
gasolina y 6 partes en volumen de isopropanol y te-
niendo una temperatura de 76 °C, tangencialmente en
el ciclón a través de la tubería 11 a una velocidad
de 30 metros/segundo. Un látex diluido que contie-
ne todavía 10 % en peso del material volátil origi-
nalmente presente, se separó del ciclón y también
una corriente de vapor de gasolina, isopropanol y
agua, cuya corriente de vapor se descargó a través
de la tubería 12 y se hizo pasar a través de un en-
friador 13 después de lo cual se separó en un sepa-
rador 14 en una fase acuosa consistente sustancial-
mente en agua e isopropanol y una fase orgánica con-
sistente sustancialmente en gasolina e isopropanol.
Dicha fase agua/isopropanol fue recirculada al dispo-
sitivo 2 a través de la tubería 3, y la fase gasoli-
na/isopropanol se descargó por medio de la bomba 15,
siendo parte de ella recirculada al ciclón a través
del evaporador 16 y la tubería 11 y parte expulsada
a través de la tubería 17. El látex acuoso diluido
se pasó a un evaporador de recirculación 19 a través
de la tubería 18 con el fin de separar cualquier ma-

414852



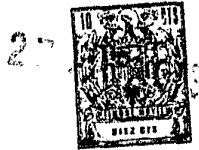
teria volátil residual. El material volátil se descargó a través de la tubería 20 y el látex se hizo pasar a un dispositivo de formación de crema 22 a través de la tubería 21.

5 El agente de formación de crema usado fue la hidroxietilcelulosa, que se alimentó a un dispositivo de formación de crema 23 en una cantidad de 1,75 gramos por litro de látex diluido. La capa de suero resultante, es decir, la capa acuosa con un contenido muy bajo de polímero dispersado y un alto contenido de agente de formación de crema y emulsificante, fue recirculada al dispositivo emulsificador a través de la tubería 4. El látex descargado en 24 tenía un contenido de sólidos del 55 % y no contenía
10 ninguna cantidad medible de componentes volátiles.
15

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que no se utilizó isopropanol. Se emulsificaron 40 litros/hora de solución de caucho con 27 litros de agua, 100 gramos de emulsificante Dupanol C y 100 gramos de emulsificante Antarox CO 710. La evaporación de la gasolina en forma de una mezcla azeotrópica binaria con agua formó un producto espumoso
20
25

414852



5 con una temperatura de 68 °C. Para generar un flujo rotatorio en el ciclón se utilizó una corriente de vapor de gasolina a una temperatura de 79° C de la manera descrita anteriormente en el Ejemplo 1. Un látex diluido que contenía 50 % en peso del material volátil originalmente presente se separó del ciclón, dicho látex diluido se introdujo en el ciclón siguiente, a través de un intercambiador de calor, donde se formó un látex diluido que no contenía sustancialmente materia volátil. Este látex diluido se llevó a forma de crema luego como se describe en el Ejemplo 1 para obtener un producto de látex estable con un contenido de sólidos del 56 %.

15 Las Figuras 2 a 6 muestran algunas realizaciones del ciclón utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, indicando los números iguales partes análogas. El ciclón contiene un tubo cilíndrico 25 en el cual se introduce axialmente el producto espumoso que ha de ser tratado. La pared del tubo está provista con una abertura 26, a la cual está de tal manera conectado un conducto 12 que causa un flujo rotatorio en el tubo 25 cuando se introduce en él un gas y/o vapor. Las fuerzas de cizallamiento producidas en dicho flujo rotatorio destruyen la espuma. El tubo 25 descarga en un recipiente 27 donde

414852

27



se efectúa la separación de los flujos gaseosos y líquido.

5 El gas y/o la corriente gaseosa se descarga del recipiente a través de la tubería 12, la cual se ajusta cerca de la parte superior del recipiente, y el líquido fluye a través del conducto 18, el cual se ajusta al fondo del recipiente.

10 En la realización que se muestra en la Fig. 4, el tubo 25 está provisto con una placa de guía central, la cual guía la alimentación del producto espumoso a lo largo de la pared interior del tubo antes de que pase la abertura de alimentación 26. Esto asegura el contacto adecuado entre la espuma y el flujo de gas y/o vapor introducido en ella.

15 En la realización que se muestra en la Fig. 5, tanto el vapor como el producto espumoso se pasan tangencialmente al tubo 25 a través de las tuberías 9 y 11. El producto espumoso se puede introducir en el tubo cilíndrico 25 tanto axial como radialmente en uno o varios puntos, como se indica en
20 la Fig. 6 por los conductos 9 y 9', estando cerrado el tubo 25 en uno de sus extremos por medio de la placa 29.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 18 de Mayo de 1972,

414852



bajo el número 72 06711, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar un látex de un polímero cauchoide a partir de una solución del polímero en un disolvente orgánico que comprende emulsionar la solución del polímero en agua, posiblemente con la ayuda de agentes emulsionantes, evaporar el disolvente orgánico con lo cual se forma
20 un producto espumoso de los componentes, siendo separado de allí el disolvente que permanece en dicho producto espumoso en estado gaseoso introduciendo el producto espumoso en un espacio radialmente simétrico en el cual se produce un flujo rotatorio de dicho
25 producto espumoso por medio de una corriente de gas

20.7.73

- 19 -

(Handwritten mark)



y/o vapor.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual se utiliza una corriente de nitrógeno para producir dicho flujo rotatorio.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual se utiliza una corriente de vapor de agua para producir dicho flujo rotatorio.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual se utiliza una corriente del disolvente orgánico gaseoso para producir dicho flujo rotatorio.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual dicho disolvente orgánico es idéntico al disolvente orgánico utilizado para formar dicha solución de polímero cauchoide.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4ª ó 5ª, en el cual dicho disolvente orgánico tiene un punto de ebullición inferior a 90 °C.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 6ª, en el cual el disolvente orgánico es un hidrocarburo alifático de C₃-C₁₂, que puede contener átomos de haló-

AV

414852



genos.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, en el cual dicho disolvente orgánico es gasolina.

5' 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el cual dicho polímero similar al caucho es un copolímero cauchoide de eteno, por lo menos otro α -alqueno y opcionalmente uno o más polienos o un derivado de él que contiene halógeno.

10 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el cual dicho polímero cauchoide es un copolímero de eteno, propeno y/o buteno-1 y dicitlopentadieno o un derivado de él que contiene halógeno, que contiene de 1 a 10 % en peso de halógeno.

15 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el cual dicha solución de polímero contiene de 10 a 250 gramos por litro de disolvente orgánico.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, donde dicha solución de polímero contiene de 50 a 150 gramos por litro de disolvente.

25 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el

20.7.73

414852

27



cual un compuesto oxigenado orgánico se añade a dicha solución antes de la evaporación del disolvente orgánico de la misma.

5 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la 13ª, reivindicación en el cual dicho compuesto oxigenado orgánico es el isopropanol.

15ª.- Un procedimiento para preparar un látex de un polímero cauchoide.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

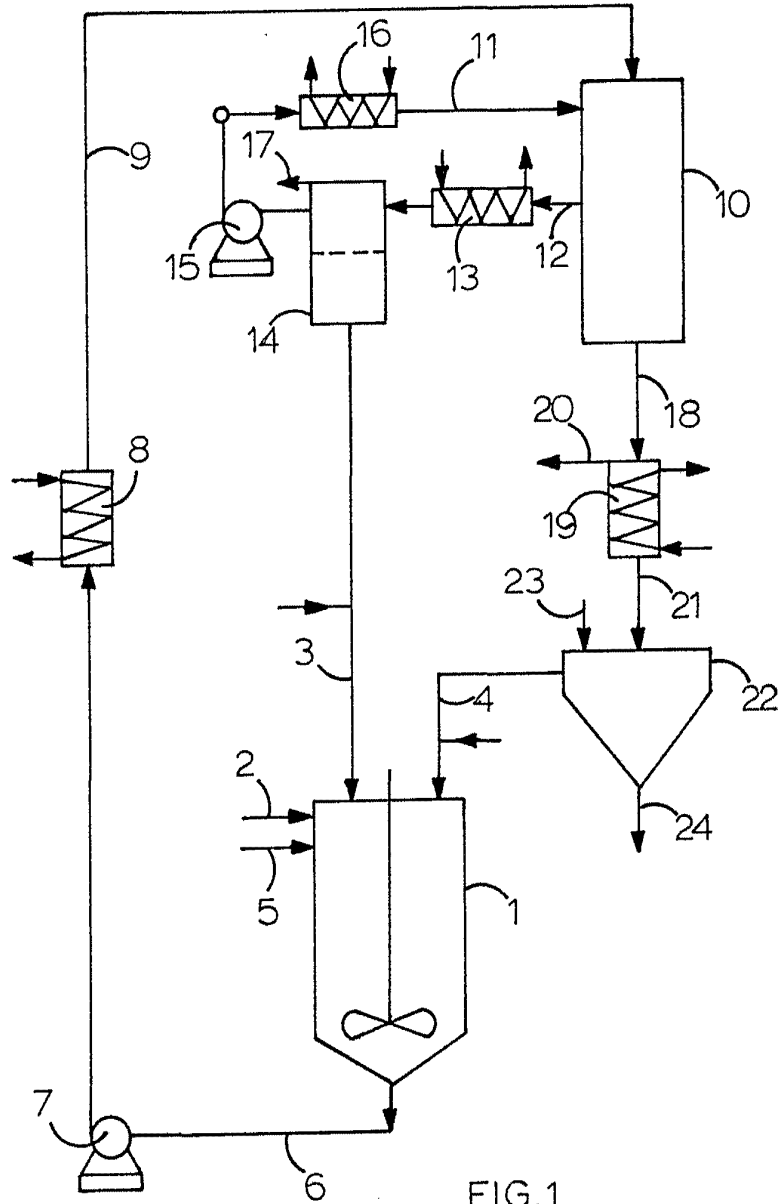
Madrid, 27.7.1973
P.A.

Alberto de Cárdenas
Por escrito

20.7.73

JGA.

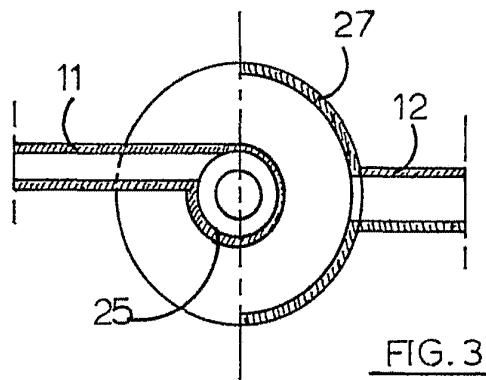
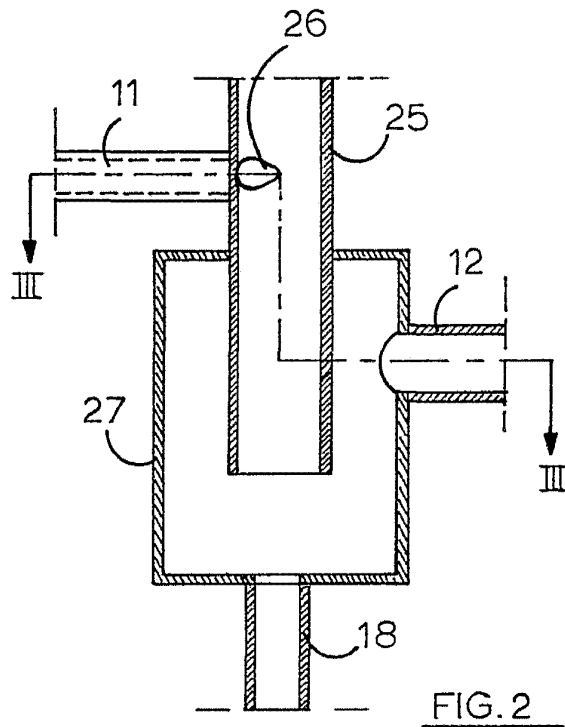
414852



Handwritten signature or initials.



414852



Arca



414852

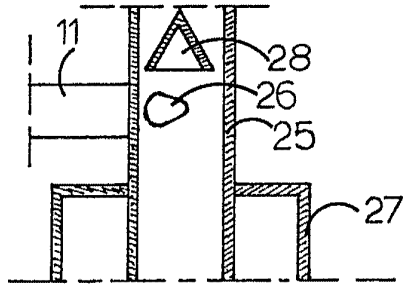


FIG. 4

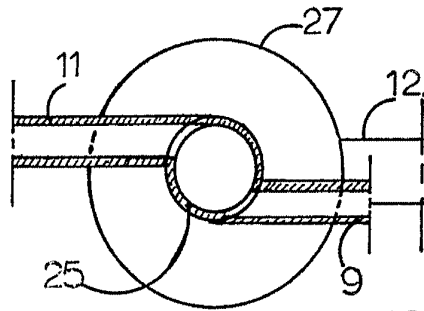


FIG. 5

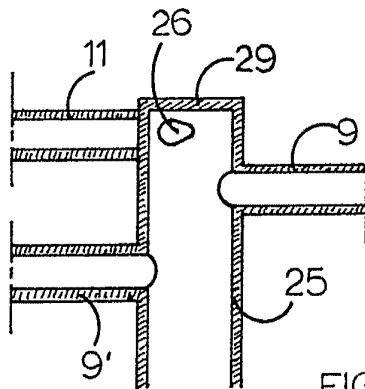


FIG. 6

Handwritten signature or initials.