

416416

416416

PATENTE DE INVENCION

CAS N. 76.



F.C. 25-6-75

Int. Cl.:	C07C

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LACTAMA

PURA.-

-----

*Solicitante:* SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI  
VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Via Montebello 18, MILAN, Italia.

-----

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de lactama en estado puro en particular  $\omega$ -lactama entre los cuales reviste un mayor interés caprolactama. La invención se expone y se describirá a continuación con referencia específicas a la

**POOR  
QUALITY**

5.



preparación de caprolactama de gran pureza, pero no debe entenderse limitada a dicho particular campo de aplicación.

5. Es sabido que la lactama se producen generalmente mediante procesos que conducen a mezclas de reacciones ácidas, a menudo por ácido sulfúrico. En efecto, se obtiene caprolactama de esta forma cuando se deriva de la transposición de Beckmann de la ciclohexanonoxima, o bien se ha obtenido por nitración de compuestos cicloalifáticos, como por ejemplo, el descrito en las patentes anteriores N° 603.606, N° 608.873, y en la solicitud N° 19882 A/72, todas ellas de la solicitante.

10. Según la tecnología de un empleo muy común, la extracción de lactama de la mezcla ácida de reacción comprende la neutralización del ácido sulfúrico, por ejemplo con amoníaco, sosa u otras bases. Estos procesos llevan a la producción de grandes cantidades de subproductos de escasísimo valor comercial (los sulfatos resultantes de la neutralización) y a la recuperabilidad de las notables cantidades de ácido empleado en el proceso de síntesis de lactama.

20. Procedimientos más ventajosos, descritos en la literatura de patentes, en particular en la patente N° 1.021.709 concedida y publicada en Gran Bretaña, prevén la extracción de caprolactama, de las soluciones ácidas que la contienen, mediante un disolvente ácido, orgánico, en particular el fenol. Las graves limitaciones, que practicamente han impedido hasta ahora la adopción de estos procedimientos, han sido eliminadas, llegandose a la posibilidad de aplicación práctica de los mismos, según una solución técnica descubierta y propuesta por la Solicitante y descrita en otra patente que tiene fecha igual a la presente. Esta última solución técnica consiste esencialmente en la extracción de lactama de las mezclas ácidas que la contie

25.

30.



- nen, empleando como disolvente medios orgánicos pertenecientes a una clase particular de fenoles, sustituidos con al menos un sustituyente alquílico, con al menos tres átomos de carbono y que responde a determinadas condiciones. Entre estos disolventes se indican, por ejemplo, el orto-isopropilfenol y el orto-secundario butilfenol. Empleando estos medios de extracción, se puede extraer lactama cuantitativamente de las mezclas ácidas de reacción, y transferirse de modo prácticamente total a una solución orgánica, fenólica, que puede denominarse propiamente "solución primaria" de extracción, de la cual se ha alejado el ácido sulfúrico de modo cuantitativo por lavado con agua, y en cuya solución existe un compuesto de adición entre lactama, en particular caprolactama, y disolvente orgánico.
- Para extraer lactama de soluciones de este tipo, la mencionada literatura sugiere procedimientos de destilación, mediante los cuales se separa el medio de extracción. Este procedimiento puede considerarse, a la luz de los conocimientos técnicos actuales, un método algo caro.
- La Solicitante ha comprobado, por otra parte, que el método de la destilación no asegura resultados deseables. En efecto, en la hipótesis de empleo de un medio de extracción que tiene un punto de ebullición no muy distinto al de lactama, la evaporación del disolvente para recuperar el soluto llevaría inevitablemente a pérdida de este último y no se podría obtener una separación integral del disolvente y del soluto. Incluso en caso de que se utilicen disolventes que posean un punto de ebullición sensiblemente distinto del de lactama, aparte de los inconvenientes propios de los sistemas de separación integral por destilación, se ha comprobado que resulta muy difícil aislar totalmente el soluto.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Estos inconvenientes se han comprobado incluso utilizando los convenientes disolventes orgánicos descubiertos y propuestos por la Solicitante, según la otra citada patente de invención industrial contemporánea. En efecto, se ha comprobado que, a partir de una solución primaria en, por ejemplo, isopropilfenol, después de una evaporación inicial de este último al punto de ebullición del mismo, al alcanzarse una cantidad casi equimolecular de caprolactama e isopropilfenol se observa un brusco aumento de la temperatura, después de lo cual se verifica una ulterior evaporación simultánea tanto del disolvente como del soluto, a temperatura practicamente constante.

Por otra parte, la lactama así obtenida por destilación presenta un importante contenido de impurezas. En efecto, el exceso de disolvente que puede separarse por destilación, no arrastra consigo cantidades sensibles de impurezas, las cuales se concentran de forma que contaminan el producto, en particular caprolactama, que por consiguiente resulta poco apropiado para ser utilizada industrialmente, salvo que se recurra a procesos posteriores, caros y complejos, de purificación.

Una vez expuesto esto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la extracción de lactama, en particular, pero no exclusivamente, de caprolactama a partir de soluciones primarias en disolvente orgánico fenólico, mediante el cual resulta posible obtener cuantitativamente lactama, en particular caprolactama, en estado de elevada pureza, independientemente de la diferencia entre los valores del punto de ebullición del disolvente fenólico y de lactama, respectivamente.

Esencialmente, el procedimiento según la invención comprende la adición, a la solución fenólica primaria de lactama obtenida por extracción a partir de una solución ácida, en



5. general una mezcla de reacción, o de cualquier otro modo, de un compuesto miscible con la citada solución y compatible con el disolvente primario, y tal que determine fenómenos de precipitación de la citada lactama. Considerando que dicha precipitación es por lo demás una reacción de equilibrio, el procedimiento se completa mediante fases sucesivas de adición de dicho compuesto, y de separación de lactama precipitada, hasta que se agota prácticamente el contenido de lactama en la solución primaria.
10. Según una primera forma de realización de la invención, estas separaciones sucesivas se efectúan en estado sólido en particular por filtración. En este caso se procede añadiendo sucesivamente a la solución primaria pequeñas cantidades de dicho compuesto miscible y compatible con el disolvente primario, y procediendo a efectuar filtraciones sucesivas correspondientes de las cantidades de lactama así precipitada, hasta que se agota sustancialmente el contenido de lactama en dicha mezcla primaria.
15. Según una forma preferida de realización de la invención, el procedimiento constituye la fase de precipitación de lactama en estado sólido, mediante adición a la solución primaria, tanto de dicho compuesto miscible y compatible del disolvente primario, como de otro compuesto que sea disolvente de lactama pero que, sin embargo, no es compatible con el disolvente primario, dado que no se disuelve en el mismo. Este segundo compuesto podrá ser denominado adecuadamente "disolvente secundario", dada su característica función en el proceso según la invención.
20. Exponiendo más específicamente dicha forma preferida de realización, en el campo específico de la producción
- 25.
- 30.



de caprolactama pura mediante su extracción cualitativa y cuantitativa de una solución fenólica primaria, obtenida según el otro ventajoso procedimiento de la Solicitante, es decir, a partir de una solución primaria, por ejemplo de isopropilfenol.

5. la separación de caprolactama puede efectuarse en una sola fase, añadiendo a la solución primaria una mezcla de dos compuestos, uno de los cuales, que actúa de disolvente secundario, es disolvente de caprolactama (y de lactama en general) pero no disolvente del isopropilfenol (y de los fenoles en general),

10. mientras que el otro es un disolvente de este último, pero no de caprolactama.

Entre los compuestos que son disolventes de los fenoles sustituidos en particular, pero no de los lactamos, en particular del caprolactamo, se incluye típicamente el ciclohexano, así como el tolueno, el benceno, los hidrocarburos parafínicos y aromáticos, los hidrocarburos clorurados.

15.

Como disolvente secundario puede emplearse ventajosamente el agua.

Actuando según dicha forma preferida de la invención, se obtiene la separación de lactama en forma de solución secundaria en su disolvente, de la que puede obtenerse lactama fácilmente por cualquier método conocido, mientras que permanece una mezcla del disolvente primario y del disolvente del mismo, mezcla que a su vez, puede ser separada en sus componentes mediante cualquier procedimiento conocido.

20.

25.

Según una forma particularmente preferida de la invención, estas operaciones se efectúan en continuo, en un aparato de extracción líquido-líquido, o de otro tipo.

En caso de que la lactama que hay que producir esté presente en una solución orgánica primaria en la que el

30.

416416

- 7 -



5. disolvente primario un punto de ebullición suficientemente distinto al del compuesto lactama-disolvente, las fases anteriormente indicadas pueden ir convenientemente precedidas por una destilación parcial, que sirve para enriquecer la solución primaria en lactama eliminando una parte del disolvente primario.

La lactama obtenida resulta de elevada pureza, ya que se ha comprobado, según una ventajosa característica de la invención, que las impurezas permanecen en medida preponderante en el disolvente primario.

10. Estas y otras características y ventajas de la invención, junto con la demostración de su viabilidad y aplicabilidad industrial resultaran evidentes durante la exposición que sigue de algunos ejemplos no limitativos de realización de la misma, uno de los cuales se describe con referencia a la tabla de dibujo adjunta.

15.

#### EJEMPLO 1

20. En este ejemplo se considera la extracción de caprolactama pura de una solución en ortoiso-propilfenol, derivada de un procedimiento anterior de extracción efectuado sobre 100 g de una masa láctica ácida que proviene de la transposición de Beckmann de la ciclohexanonoxima en ambiente de ácido sulfúrico y que contiene el 45% en peso de  $\epsilon$ -caprolactama. Específicamente, se actúa en la solución fenólica de caprolactama, o más concretamente en la solución en ortoiso-propilfenol del compuesto formado por dicho fenol con lactama, obtenida actuando según el ejemplo 1 de la patente de la misma fecha y de la misma solicitante. Evidentemente, el presente ejemplo, como también los demás que siguen, se aplican a la preparación de lactama pura a partir de soluciones fenólicas

25. obtenidas de cualquier modo, siempre que sea compatible con

30.



la metodología considerada.

5. La solución fenólica de caprolactama, obtenida como se ha dicho anteriormente, se somete a destilación en un matraz de 500 cc, sobre el cual hay una corta columna de Vigreux; se suministra el calor por un calentador de rayos infrarrojos. Actuando a una presión de 3 mm Hg se destilaron, a una temperatura constante de 73°C, 225 gramos de ortoisopropilfenol, el cual analizado, presentó las mismas características que el utilizado para la extracción, y por consiguiente en condiciones de inmediato re-empelo.
10. Cuando la temperatura comenzó a subir (demostrando así la eliminación prácticamente total del ortoisopropilfenol no combinado con caprolactama) se interrumpió la destilación, y la masa que permanecía en el matraz fue enfriada.
15. A continuación se mezcló dicha masa, en un embudo separador de 500 cc, con 100 cc de H<sub>2</sub>O y con 100 cc de ciclohexano. Se procedió a la decantación con el fin de obtener dos fases superpuestas: la fase inferior se vertió en un segundo embudo separador y se extrajo cuatro veces con 50 cc cada vez de ciclohexano. La fase superior, que permaneció en el primer embudo separador, se extrajo a su vez cuatro veces con 50 cc cada vez de H<sub>2</sub>O.
20. Se reunieron todas las fases acuosas así obtenidas, como también las fases ciclohexánicas.
25. De las fases ciclohexánicas reunidas, se separó el ciclohexano por destilación, obteniendo un residuo de 31,5 g, constituido por 25 gramos de ortoisopropilfenol, 5 gramos de caprolactama y 1,5 gramos de subproductos.
30. De las fases acuosas reunidas se separó el agua, mediante destilación, obteniéndose un residuo de 40,2 gramos cons-



tituido por 39,7 gramos de caprolactama y 0,5 gramos de subproductos.

#### EJEMPLO 2

5. Se actuó en una solución de caprolactama en butilfenol orto-secundario, obtenida extrayendo caprolactama de una masa de 100 gramos de la misma naturaleza y composición indicada en el ejemplo 1, utilizando en total 250 gramos de dicho fenol. Concretamente, en este ejemplo se utilizó el producto resultante de la metodología descrita en el ejemplo 2 de la patente de la misma fecha de la Solicitante.

10. La solución de caprolactama en butilfenol orto-secundario fué sometida inicialmente a destilación, a una presión de 3 mm Hg y, como anteriormente se ha descrito, hasta separar 225 gramos del fenol. La masa que permaneció en el matraz se enfrió y se recuperó con 200 cc de n-hexano. Se separó caprolactama en forma de cristales blancos que fueron filtrados en una membrana porosa de vidrio. Los cristales de caprolactama fueron lavados tres veces, en el filtro y siempre con n-hexano, y a continuación se secaron a 50°C en vacío.

15. De esta forma se recuperaron 40 gramos de caprolactama, conteniendo cantidades insignificantes de impurezas.

20. La caprolactama, el butilfenol orto-secundario y los subproductos que faltaban para el equilibrio cuantitativo, se recuperaron íntegramente evaporando todo el n-hexano de los filtrados reunidos.

25.

#### EJEMPLO 3

30. Se actuó en una solución fenólica de caprolactama en orto-isopropilfenol, carente de  $H_2SO_4$  y obtenida de una masa láctamica ácida procedente de la nitrosación del ácido hexahidrobenczoico, con solución sulfúrica de  $NOHSO_4$ , es decir, en una



solución fenólica obtenida adoptando la metodología descrita en el ejemplo 3 de la patente de la misma fecha.

5. Dicha solución fenólica fué sometida a destilación en una columna de fraccionamiento tipo Oldershaw, constituida por un matraz de ebullición de 1000 cc calentado con rayos infrarrojos, y que comprende un tronco de columna con 25 mm de diámetro interior, con 10 platillos perforados, enfundados en vacío y plateados, un dispositivo de reflujo magnético regulado por medio de temporizador, y un aparato de condensación de los vapores.

10. Mediante este equipo, mantenido a una presión interna de 3 mm Hg y regulado para obtener una relación de reflujo de 5:1, se obtuvo el paso a cabeza de vapores de ortoiso-propilfenol, a la temperatura de 73°C. La destilación se interrumpió en cuanto la temperatura de cabeza comenzó a subir, en dicho momento quedaron condensados 467 gramos de ortoisopropilfenol de la misma pureza del utilizado para la extracción precedente de caprolactama de la masa láctamica ácida de nitrosación, y por lo tanto total e inmediatamente reutilizable.

15. El producto que permaneció en el matraz de 1000 cc se pasó a un matraz de 200 cc y, a su vez, se unió al mismo aparato de destilación. Reanudado el calentamiento, se llevó el equipo a una presión interna de 1,2 mm Hg y se reguló para tener una relación de reflujo de 3:1.

20. Se obtuvo en la cabeza, en la gama de temperaturas de 97 a 98,5°C, un paso de vapores que fueron condensados en un recogedor graduado, y se prosiguió la destilación hasta que el volumen del condensado alcanzó los 100 cc. El destilado, con un peso de 100,5 gramos, se presentó en forma de un líquido límpido e incoloro, que tendía a cristalizarse con el

25. 30.

416416

- 11 -



tiempo. En el análisis, resultó constituido por un 69,7% en peso de caprolactama y por un 30,3% de ortoiso-propilfenol, sin impurezas dosificables.

5. El producto destilado se introdujo en embudo separador de 500 cc y se agitó junto con 150 cc de H<sub>2</sub>O y 150 gramos de ciclohexano. Actuando esencialmente como se describió en el ejemplo anterior, se dejó decantar el producto con la formación de dos fases, introduciéndose la fase inferior en un segundo embudo separador y extrayéndose cuatro veces con 100 cc
10. cada vez de ciclohexano, mientras que la fase superior, que permaneció en el primer embudo separador, se extrajo cuatro veces con 100 cc cada vez de H<sub>2</sub>O. Se efectuó la reunión de todas las fases acuosas y de todas las fases ciclohexánicas. Por destilación, se separó el ciclohexano de las fases ciclohexánicas, obteniendo un residuo constituido por 30,5 gramos de ortoiso-propilfenol y por 7,5 gramos de caprolactama. De las fases
15. acuosas el agua se separó por destilación, obteniéndose un residuo de 62,5 gramos de caprolactama cristalina, de color blanco y de elevadísima pureza.

20. El residuo (13,0 gramos) de la segunda destilación fue a su vez destilado en un aparato de micro-destilación, obteniéndose 5,5 gramos, por destilación, de un producto constituido por 4,0 gramos de caprolactama, 1,0 gramos de orto-iso-propilfenol y 0,5 gramos de subproductos, mientras que el residuo (7,5 gramos) de la micro-destilación resultó constituido por 7,0 gramos de subproductos y por 0,5 gramos de caprolactama. Resulta pues evidente la total eliminación de los subproductos, con una dispersión despreciable de caprolactama.
- 25.

30. En conjunto, caprolactama de pureza elevadísima obtenida en las diversas fases del tratamiento, corresponde al



98,6% de la cantidad inicialmente cargada, mientras que el orto-isopropilfenol recuperado en condiciones de inmediata reutilización, resultó ser el 99,7% de la cantidad inicialmente cargada.

5.

EJEMPLO 4

En este ejemplo se expone un procedimiento para la ejecución en continuo del objeto de la invención, utilizando un aparato que comprende los componentes (realizados individualmente según los conocimientos técnicos del ramo) asociados y unidos como se esquematiza en la tabla de dibujos adjunta. Para completar la descripción que sigue, al lado de los diversos componentes del equipo, así como de algunas de las conexiones entre ellos, y de los conductos de salida, se indican los caudales de los diversos compuestos presentes y tratados en los mismos, expresado en gramos/hora. Los diversos compuestos van marcados por las siguientes abreviaturas, utilizadas a su vez en la descripción del ejemplo, para facilitar la comparación entre dicha descripción y la reproducción gráfica correspondiente :

10.

15.

20.

- CES : ciclo-hexano
- CL :  $\epsilon$ -caprolactama
- H<sub>2</sub>O : agua
- OIP : orto-isopropilfenol
- SP : subproductos

25.

Evidentemente, el aparato está provisto de los medios necesarios de alimentación y de transferencia, en los caudales deseados, de los diversos compuestos, de medios de control técnico y de todo lo que la técnica del ramo prevé para operaciones de este tipo.

30.

1500 gramos de una solución (A) procedente de la

416416



5. extracción de  $\epsilon$ -caprolactama (CL) a partir de una masa ácida de reacción con orto-isopropilfenol (OIP), constituida por 195 gramos de CL, 1290 gramos de OIP y 15 gramos de subproductos (SP), principalmente de alto punto de ebullición, se alimentan cada hora en continuo en una columna de destilación (1) de 10 platillos perforados, tipo Oldershaw, con 50 mm de diámetro.

10. Se retiran en la cabeza 1236 gramos/hora (B) de OIP puro que se vuelve a enviar a la instalación de extracción del CL. El producto del final (CC) se envía totalmente contra una columna de extracción líquido-líquido de discos giratorios (2), en donde se alimentan desde arriba 1.000 gramos/hora de agua (D) y por abajo 441,5 gramos/hora (E) de ciclohexano (CES).

15. En la cabeza se separan 532 gramos/hora de un producto (F) constituido por : 22,5 gramos de CL, 54,0 gramos de OIP, 14,0 gramos de SP y 441,5 gramos de CES. En la parte posterior se obtiene (G) cada hora 172,5 gramos de CL, 1,0 gramos de SP y 1.000 gramos de H<sub>2</sub>O; que se purificarán como se indica más abajo.

20. El producto de cabeza se envía a un "(separador)" (3) constituido por un ebullidor normal por columnas de destilación, en cuya parte superior hay solo un separador de gotas : aquí se separa por destilación total el CES (441,5 gramos) (E) que vuelve a la columna (2), mientras que el pro-

25. ducto de descarga (H) se envía a un separador similar al anterior (4) pero con temperatura de caldera más elevada, de donde se recuperan en cabeza 74,5 gramos/hora (I), constituidos por 19,5 gramos de CL, 54,0 gramos de OIP y 1,0 gramos de SP, que pueden ser recirculados de nuevo a la columna (1), mientras

30. que la descarga (J), que contiene todos los SP residuos y 3,0



gramos de CL puede ser separado del proceso.

La solución acuosa de caprolactama recogida del fondo de la columna (2) ha sido deshidratada por destilación del agua en vacío. El residuo caprolactama, por simple destilación en la que se separan una primera fracción igual al 5% de la carga y una fracción de sosa igual al 10% aproximadamente del total, proporcionaba un producto con las siguientes características:

- 5. Número de permanganato superior a 7.200
- 10. Color ÁPHA menor de 5
- acidez (como CH<sub>3</sub>COOH) 0,0005 me<sup>2</sup>/Kg
- bases volátiles 0,1 me<sup>2</sup>NaOH 0,1 N por 20 g de producto.

N O T A

- 15. 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. También se hace constar que el invento
- 20. corresponde a una solicitud de Patente presentada en Italia con fecha y número siguientes: 28 de junio de 1972, nº 26385-A/72; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente
- 25. de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la preparación de lactama pura; caracterizándose por lo siguiente:
  - 1.- Procedimiento para la preparación de lactama pura, en particular  $\epsilon$ -lactama, a partir de soluciones primarias en un disolvente orgánico en particular fenólico, caracterizado por el hecho de que a dicha solución se añade un compues-
- 30.

416416

- 15 -



- to miscible con dicha solución, compatible con el disolvente primario, en particular que sea disolvente de este último pero no del lactamo, y susceptible de determinar fenómenos de precipitación de un lactamo, y por el hecho de que el lactamo a continuación se separa de la mezcla del disolvente primario y del compuesto disolvente de este último.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se deja precipitar lactama y se separa en estado sólido, eventualmente en fases sucesivas a las adiciones necesarias de disolvente del disolvente primario.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a la solución primaria, además del disolvente del disolvente primario, un disolvente secundario de lactama que no es compatible con el disolvente primario, y se separa lactama en forma de solución secundaria en dicho disolvente secundario.
15. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes. caracterizados porque la lactama es caprolactama.
20. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente primario es un fenol constituido con al menos un sustituyente alifático que tiene tres o más átomos de carbono.
25. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente del disolvente primario y no de lactama se escoge entre el ciclohexano, el tolueno, el benceno, los hidrocarburos parafínicos y aromáticos, y los hidrocarburos clorurados.
38. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 3 a 6, caracterizado porque el disolvente

416416



secundario de lactama es agua.

5.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y de 3 a 7, caracterizados porque la adición a la solución primaria del disolvente secundario de lactama y del disolvente del disolvente primario se efectúa simultáneamente en un equipo de extracción líquido-líquido, del que se obtiene la solución secundaria de lactama y una mezcla del disolvente primario y de su disolvente.

10.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las operaciones allí descritas van precedidas por una concentración de la solución primaria por evaporación.

15.

10.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizada porque la solución primaria de caprolactama se obtiene por extracción del disolvente primario de caprolactama con mezclas ácidas de reacción obtenidas por trasposición Beckman de la ciclohexanonoxina y por nitrosación en ambiente ácido de compuestos cicloalifáticos.

20.

11.- Procedimiento para la preparación de lactama pura; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

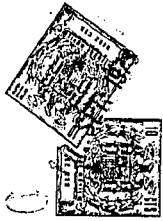
Madrid 10 SET. 1973

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

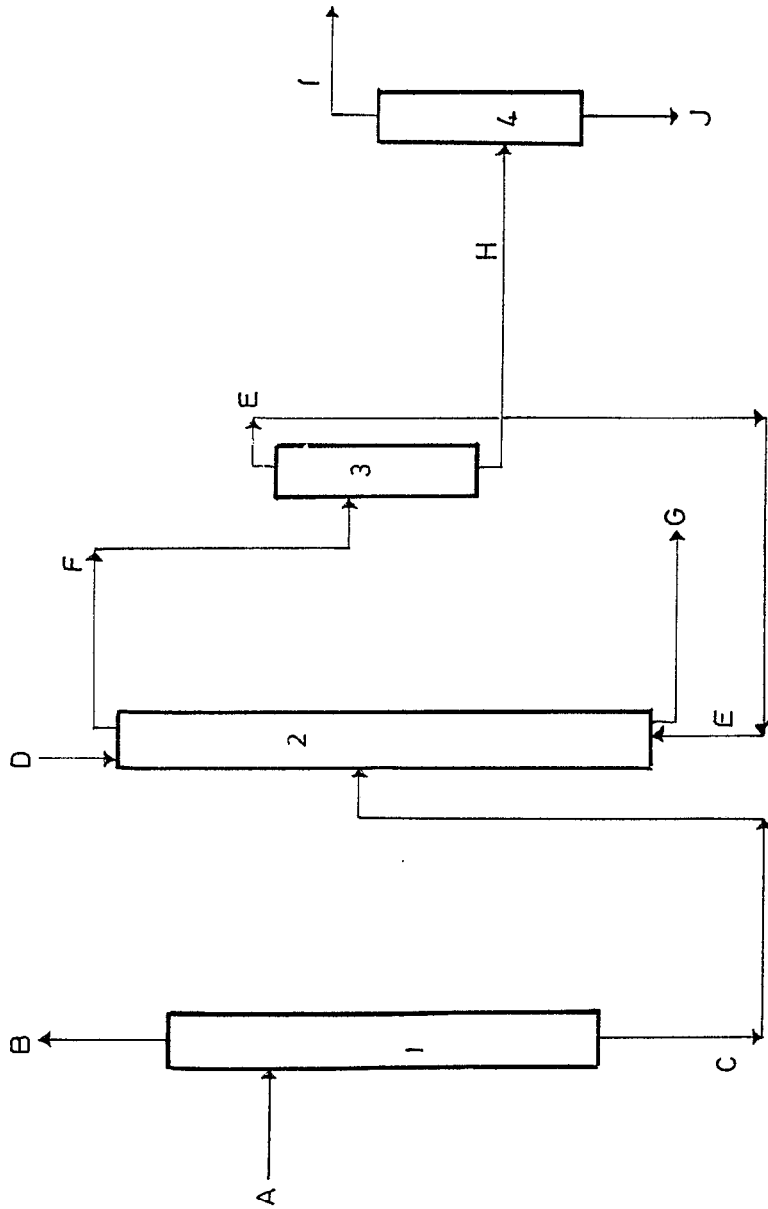
L. GONZALEZ ARCEO Y MUÑOZ  
Ingenieros Químicos

416416

416416



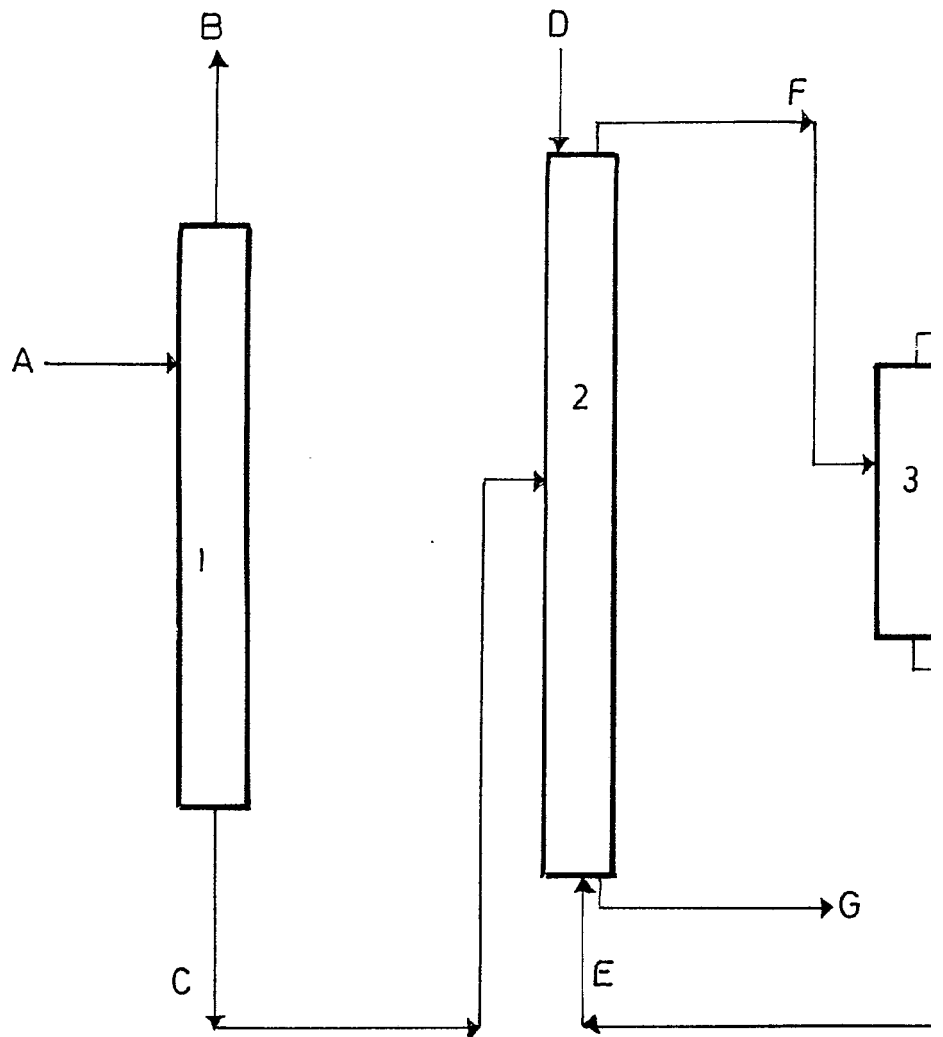
ESCALA  
VARIABLE



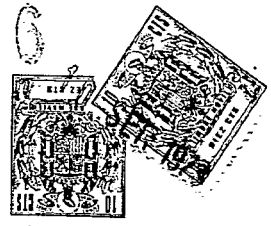
10 SET. 1973

MÉDICO FÍSICO Y QUIRÚJANO  
Dr. Fernando L. García Escudé

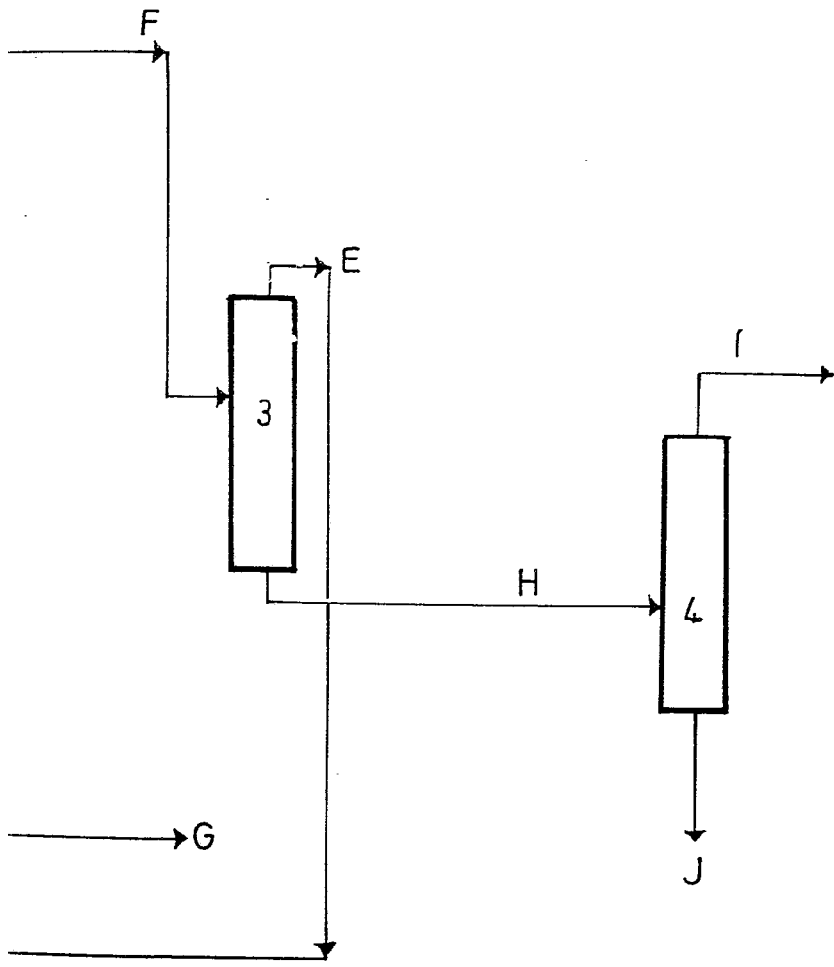
416416



416410



ESCALA  
VARIABLE



10 SET. 1973

MADRID  
I. GOMEZ ARCEO Y MODEG  
p. p. Firmador: L. Costa Escudé  
*[Handwritten signature]*