

416843



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: ICI CASE P.25241-SPAIN.

F.c. 23-6-75

Int. Cl.: B29F

4168

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para reducir la incidencia de piel de lija durante la extrusión de un material polímero fundido formador de piel de lija.

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, Thames House North, Millbank, Londres, S.W.1.P. 3JF, Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con un método de extrusión de un material termoplástico capaz de producir piel de lija, de manera tal que la cantidad de piel de lija puede reducirse y en algunos casos eli
5. minarse.



- "Piel de lija" es un término utilizado para describir un tipo particular de irregularidad superficial que ocurre durante la extrusión de ciertos materiales termoplásticos bajo ciertas condiciones. Se caracteriza por una serie de arrugas perpendiculares a la dirección de flujo y es descrita, por ejemplo, por J.A. Brydson, Flow Properties of Polymer Melts, páginas 78-81, Iliffe Books, London 1970, Piel de lija puede formarse durante la extrusión de diversos materiales termoplásticos diferentes incluyendo polivinilcloruro, polietileno, copolímeros de acetal y polímeros acrílicos, y es particularmente apreciable con materiales de elevado peso molecular de estrecha distribución de peso molecular, teniendo estos materiales generalmente ventajosas propiedades mecánicas que no pueden explotarse debido a la formación de piel de lija.
- 5.
- 10.
- 15.
- J. A. Brydson describe como la velocidad de extrusión lineal crítica para el comienzo de piel de lija se eleva con la temperatura, pero en la práctica no es siempre conveniente detener la formación de piel de lija elevando la temperatura de fusión debido a la posibilidad de iniciar una degradación y debido a la dificultad de eliminar el calor adicional sin aumentar los períodos de ciclo. El problema del exceso de calor puede parcialmente solucionarse calentando solo la punta de la matriz de manera que solo la capa exterior del extruido es calentado por encima de su temperatura de extrusión normal.
- 20.
- 25.
- Ahora se ha descubierto que si bien el enfriamiento inicial de la fusión no aumenta la formación de piel de lija para la mayoría de los polímeros, un enfriamiento adicional más allá de una temperatura crítica reduce la piel de lija.
- 30.

416843

- 3 -



Esta temperatura crítica que varía de polímero a polímero, se denominará de aquí en adelante "temperatura de piel de lija máxima". Los materiales polímeros generalmente son extruidos a una temperatura de fusión lo más baja posible para reducir los períodos de ciclo, pero una reducción demasiado pronunciada en las temperaturas de fusión arriesga la solidificación de la fusión dentro de la matriz, con el consiguiente daño serio al aparato de extrusión. En la práctica el límite inferior es en general aproximadamente aquél al cual la temperatura de fusión se eleva debido al trabajo realizado en vencer la viscosidad de la fusión y este límite inferior está por encima de la temperatura de piel de lija máxima para la mayoría de los polímeros. Sin embargo, ahora se ha descubierto además que solamente la superficie de la fusión de extrusión necesita ser enfriada para permitir obtener una mejora.

De acuerdo con la presente invención se provee un método para reducir la incidencia de piel de lija durante la extrusión de un material polímero fundido formador de piel de lija a través de una matriz bajo condiciones de velocidad de extrusión y temperatura de fusión que de otro modo produciría piel de lija, comprendiendo dicho método enfriar una capa exterior solamente del material de extrusión de manera que emerge de la matriz de extrusión con la capa exterior a una temperatura por encima de su temperatura de solidificación pero que está suficientemente por debajo de la temperatura de piel de lija máxima para efectuar la reducción deseada, y luego retirar el extrujado como un artículo alargado o subdividir dicho extrujado para formar parisones para moldeo por soplado.



- La temperatura de la capa exterior puede disminuirse enfriando la punta de la matriz hasta aproximadamente la temperatura deseada para la capa exterior del material polímero. En general, cuanto más baja la temperatura de la punta de la matriz por debajo de la temperatura de piel de lija máxima, menor es la cantidad de piel de lija producida. Sin embargo, cuando la temperatura de matriz es reducida por debajo de la temperatura de solidificación, es decir el punto de fusión cristalina o para los polímeros amorfos la temperatura que corresponde en la práctica al punto de fusión cristalina, existe el peligro de que la matriz pueda bloquearse con el consiguiente daño al aparato de extrusión, y con una temperatura reducida pueden ocurrir progresivamente otros defectos superficiales. Son generalmente apropiadas temperaturas que varían de la temperatura de solidificación a aproximadamente 15°C por encima de la temperatura de solidificación, pero operaciones subsiguientes pueden determinar la temperatura particular seleccionada. Así una piel más rígida obtenida utilizando una temperatura de punta de matriz muy cerca a la temperatura de solidificación, puede hacer el moldeo por soplado subsiguiente más difícil pero alternativamente, si son disponibles presiones superiores de soplado, la orientación que puede entonces obtenerse en la superficie del artículo soplado puede ser ventajosa en ciertas aplicaciones.
5. La presente invención se ilustrará mediante la siguiente descripción de dos realizaciones, haciéndose referencia a los dibujos en donde las figuras 1 y 4 ilustran en sección la matriz de dos aparatos de extrusión dispuestos para proveer un enfriamiento de la punta de matriz de acuerdo con la presente invención. La presente invención se ilustra adi
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

416843

- 5 -



5. cionalmente por los Ejemplos 1 a 4, que describen experimentos llevados a cabo en el aparato ilustrado. Los Ejemplos 2 y 4 describen la extrusión llevada a cabo de acuerdo con el presente método, y los Ejemplos 1 y 3 describen experimentos comparativos. Las figuras 2 y 3 ilustran gráficamente los resultados obtenidos en los experimentos de los Ejemplos 1 y 2.

10. En el aparato ilustrado en la figura 1, una matriz 11 está soportada en el extremo de un cilindro de extrusión 12 montado verticalmente, cuyas paredes 13 contienen los medios calefactores y aislantes usuales (no ilustrados). La matriz tiene un orificio 14, de un diámetro de 2 mm y una longitud de 16 mm, que termina en la punta extrema de la matriz 15. Una termocupla 16 se soldó con plata en una pequeña depresión de aproximadamente 2 mm de la punta de la matriz. El aparato se calibró para mostrar la temperatura de fusión, la temperatura de la matriz se midió mediante la termocupla 16, y la velocidad lineal de extrusión se calculó como régimen de volumen de flujo. Debajo de la matriz se montó un ^{1/2} tubo (radio)² circular 17 con agujeros regularmente espaciados 18 dirigidos parcialmente hacia adentro, y un conducto de suministro (no ilustrado) conectó al tubo circular al suministro de aire comprimido.

EJEMPLO 1

25. En estos experimentos, se llevaron a cabo mediciones para determinar la temperatura de piel de lija máxima de polietileno de índice de flujo de fusión (190/2) 0,8 y densidad de referencia 939 kg/m³ que tiene una evaluación de distribución de peso molecular estrecha por cromatografía de permeación de gel como M_w 76000, M_n 38000, utilizando un aparato se-

30.



gún se ilustra en la figura 1.

5. El cilindro se llenó con el polietileno y se elevó a una temperatura de fusión de 130°C . Luego se aplicó presión a la fusión que luego se sometió a extrusión a través de una gama de velocidades. La temperatura de fusión luego se elevó a 140°C y la fusión nuevamente se sometió a extrusión a través de una gama de velocidades. Esto se repitió a intervalos de 10°C hasta 190°C , y cada vez la gama de velocidades se reguló de manera que las muestras variaban de aquellas que tenían superficies lustrosas lisas a superficies fuertemente marcadas con piel de lija, tomándose ocho muestras a cada temperatura. En una muestra de gama uniforme, la amplitud de la superficie se midió como la distancia desde la profundidad de las depresiones a las máximas de las salientes en una máquina "Talysurf", y esta muestra se utilizó subsiguientemente como un control con relación al cual se compararon todos los otros visualmente. Las amplitudes de superficie medidas luego fueron trazadas en función a la velocidad lineal de extrusión.
- 10.
- 15.
20. Visualmente, las muestras que tenían amplitudes de superficie que medían 2μ , eran lisas y lustrosas, y parecían no tener piel de lija. A aproximadamente una amplitud de 10μ , la superficie se volvió mate, siendo esta la amplitud del comienzo visual de piel de lija. Las muestras que tenían una amplitud de superficie de 10μ , eran muy ásperas con un elevado grado de piel de lija.
- 25.
30. Mediante interpolación del gráfico precedente de amplitud de superficie en función a velocidad de extrusión lineal a temperaturas constantes, se trazaron gráficos de velocidad de extrusión lineal en función a temperatura para tres

416843

- 7 -

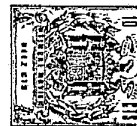


5. amplitudes de superficie de 2 μ , 10 μ y 100 μ . Los gráficos obtenidos se ilustran en la figura 2, y muestran que la muestra de polietileno tenía una temperatura de piel de lija máxima de aproximadamente 150°C. En aparatos de extrusión con tornillo convencionales, este polímero generalmente sería extruido a temperatura de fusión de aproximadamente 160 a 170°C, y de los gráficos podrá apreciarse que si el polímero podía ser así extruido a temperaturas por debajo de aproximadamente 140°C tendría lugar una reducción en la piel de lija producida para cualquier velocidad de extrusión deseada. Esto se vuelve muy apreciable a medida que la temperatura es reducida a 130°C.

EJEMPLO 2

15. Utilizando el aparato de extrusión ilustrado en la figura 1 y una muestra adicional de la misma carga de polietileno en el Ejemplo 1, se examinó el efecto de enfriar la capa exterior de la fusión mientras que se retiene el grueso de la fusión a una temperatura de extrusión más normal. Se utilizó una velocidad de extrusión lineal constante de 37 mm s⁻¹, y los resultados obtenidos se dan en la figura 3. Debido a la dificultad de medir la temperatura de la capa exterior de la fusión, la temperatura de la matriz cerca de la fusión se midió por la termocupla 16 como una aproximación de la temperatura a la cual la capa exterior de la fusión emerge de la matriz.

25. Como un control, el polímero se sometió a extrusión inicialmente utilizando una gama de temperaturas de fusión, sin ningún enfriamiento positivo de la punta de matriz. La temperatura de la matriz registrada por la termocupla 16 fue
30. consistentemente alrededor de 3°C por debajo de la temperatu



5. ra de fusión debido presumiblemente a la pérdida de calor a la atmósfera circundante. El polímero luego se sometió a extrusión a tres temperaturas diferentes de fusión 150, 170 y 190°C mientras se soplabá aire desde el tubo circular 17 para enfriar la punta de la matriz. La amplitud de superficie se midió para cada muestra a través de una gama de temperaturas de punta de matriz y la amplitud se trazó en función de la temperatura de punta de matriz para cada juego de resultados.

10. El gráfico en la figura 3 que se obtuvo sin ningún enfriamiento de punta de matriz representa condiciones que corresponden a aquellas del gráfico ilustrado en la figura 2, ocurriendo nuevamente la piel de lija máxima a aproximadamente 150°C. Como podrá apreciarse de los dibujos, los gráficos de los resultados utilizando un enfriamiento de punta de matriz no son coincidentes. Esto puede ser debido a la diferencia entre la temperatura de la punta de matriz medida y la temperatura del material polímero en la punta de la matriz.

15. Sin embargo, los gráficos muestran claramente que reduciendo suficientemente la temperatura de la punta de matriz, la amplitud de superficie puede reducirse considerablemente por debajo de los niveles a los cuales se forma en ausencia de enfriamiento de punta de matriz.

20. En los Ejemplos 1 y 2 la muestra de polietileno utilizada se seleccionó como una que produce resultados típicos. Sin embargo, se han obtenido resultados similares con otros materiales polímeros y ejemplos de éstos se dan en la siguiente tabla donde las temperaturas son aproximaciones obtenidas de un número de observaciones tácticas sobre calidades típicas de extrusión.

25.

30.

416843

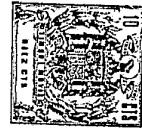
- 9 -



Polímero	Temperatura °C			
	Punto de ablandamiento	Piel de Máxima	Extrusión Normal	Punta de matriz para superficie salitrosa
Polivinil cloruro	120	170	180	130
Polietileno LD	115	150	170	130
Polietileno HD	135	160	170	145
Copolímero de acetal	165	200	190	170
Copolímero homogéneo de acrilonitrilo/estireno	140	180-200	200	150
Polimetil metacrilato	140	180	200	150

Este método de enfriar la punta de la matriz, es decir soplando aire a la punta de la matriz desde un anillo perforado, puede variarse de diversas maneras para adecuarse a los requerimientos prevalentes.

5. Por ejemplo puede utilizarse una muesca continua en lugar de la pluralidad de agujeros en el anillo, y el anillo puede ser reemplazado por otras formas de punta de matriz, es decir cuando se utiliza para extruir una lámina. Para la mayoría de los materiales termoplásticos se prefiere utilizar
10. aire refrigerado de manera de obtener un enfriamiento óptimo. Pueden utilizarse otros refrigerantes como ser un rociado de agua y una mezcla de aire, pero esto ha demostrado ser difícil de controlar y evitar que provoque solidificación de la fusión en la matriz. Además, el uso de agua generalmente requiere un secado subsiguiente del polímero. Estas dificultades se aumentan adicionalmente si se utilizan chorros de agua
15. en lugar de rociados de aire/agua.



5. La figura 4 ilustra un medio de enfriamiento indirecto de la punta de la matriz. La matriz 41 tiene un mandril coaxial 42 para formar un orificio anular 43 y es una matriz convencional utilizada para extruir parisones cilíndricas para moldear por soplado en botellas. Fijada la cara de la matriz se encuentra un intercambiador de calor 44 que tiene pasajes internos 45 para circular un medio intercambiador de calor. El intercambiador de calor está en contacto térmico directo con el área 46 de la cara de la matriz adyacente a la punta de la matriz 47 alrededor del orificio anular. Sin embargo, está aislado térmicamente del resto de la cara mediante una capa aislante 48, si bien parte del calor puede perderse por condensación a través de la matriz al área no aislado adyacente a la punta de la matriz.

10. En el aparato utilizado en el siguiente Ejemplo 4, el medio intercambiador de calor utilizado fué agua refrigerada a partir de una unidad refrigerante de molde convencional utilizada en combinación con el molde de soplado (no ilustrado) utilizado para formar botellas a partir de parisones extruidos a través del equipo de extrusión ilustrado. El material aislante utilizado era una lámina con base de amianto comercializada bajo la denominación "Sindanyo", y una grasa con base de "silicona" comercializada bajo la denominación "Thermopath" 157, se utilizó para asistir en la transferencia de calor entre el intercambiador de calor y el área 46 de la cara de la matriz con la cual se conecta.

EJEMPLO 3

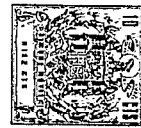
20. La matriz y el mandril de la figura 4 en ausencia del intercambiador de calor se utilizó para extruir parisones cilíndricas con un espesor de pared de aproximadamente 1,5 mm

416843

- 11 -



- a partir de un polietileno de elevada densidad de estrecha distribución de peso molecular, siendo la densidad de referencia 970 kg m^{-3} y el índice de flujo de fusión (190/2) 2,0. Los pesos moleculares, valuados por cromatografía de permeación de gel eran $\bar{M}_w = 112000$ $\bar{M}_n = 22000$. El polímero fué extruído a temperaturas de fusión que variaban a través de la gama de $160 - 180^\circ\text{C}$ con una velocidad de extrusión lineal en la gama de 2 a 10 cm s^{-1} .
5. El extrujado tenía una superficie madre de textura áspera, siendo la amplitud superficial de aproximadamente 100μ , a todas las temperaturas en la gama, particularmente las temperaturas inferiores, y esto fué evidenciado en las botellas moldeadas.
10. EJEMPLO 4
15. Se repitió el experimento del Ejemplo 3, pero con el intercambiador de calor en el lugar ilustrado en la figura 4. Se hizo circular agua aproximadamente a 0°C desde una unidad refrigerante de molde a través de los pasajes 45.
20. El extrujado tenía una superficie lustrosa, y cuando se enfrió las botellas moldeadas tenían una superficie lustrosa correspondiente con un tacto liso. Las mejoras obtenidas por el enfriamiento de la punta de la matriz se obtuvieron sin significativamente influir la presión de extrusión o perjudicar el procedimiento subsiguiente de inflación.
25. Si bien a menudo es conveniente utilizar un intercambiador de calor separado de manera que puede utilizarse con diversas matrices alternativas, esto no es esencial. Cuando se utiliza la misma matriz continuamente para extruir polímeros formadores de piel de lija durante largos períodos de tiempo, puede ser más conveniente tener un medio de intercam-
- 30.



bio de calor construido en la matriz como parte integral.

5. Las matrices ilustradas en la figura 1 y la figura 4, de manera de facilitar el control de la temperatura de la punta de matriz, generalmente se prefiere utilizar una matriz que tiene solamente su cara expuesta, de manera de ser menos sensible a la variación externa de temperatura. Debido a que el margen entre la temperatura preferida de la punta de matriz y el punto de ablandamiento es pequeña, una matriz expuesta puede ser fácilmente enfriada por una corriente, a tra
10. vés de los pocos grados requeridos para congelar la fusión contra la superficie interna de la matriz.

15. Intercambiadores de calor de tipo similar al ilustra do en la figura 4 podrían utilizarse para enfriar un mandril de diámetro ancho (por encima de 10 cm de diámetro), cuando se desea también obtener una superficie interna lisa o en lu gar de una superficie interna lisa. Mandriles más pequeños podrían ser enfriados con tuberías de calor descritas por D. Chisholm en su libro "The Heat Pipe" (publicado por Mills & Boon Limited - 1971).

20. Se conoce la descripción en la patente británica N^o 969.689 de una punta de matriz de aparato de extrusión que se enfría por una corriente de aire frío, pero esto estaba relacionado con la solución de un problema totalmente dife rente que ocurrió con una clase diferente de polímero bajo un juego diferente de condiciones de extrusión. La corrien te de aire refrigerante estaba provista para mantener cual quier anillo formado del termoplástico extruido en la cara de la matriz, por debajo de la temperatura a la cual podría ocurrir una degradación térmica sustancial. El problema de
25. la formación del anillo está asociado con la extrusión de ma
- 30.

- teriales de baja viscosidad a temperaturas elevadas de tratamiento, siendo condiciones bajo las cuales humedecen fácilmente la matriz. Los anillos al ser mantenidos a una temperatura elevada (generalmente en presencia de aire) durante períodos más prolongados que el grueso del material extruido, tienden a descolorarse debido a la degradación térmica, y eventualmente al separarse de la cara de la matriz contaminan el resto del extrujado. Este problema se vuelve agudo a medida que aumenta la temperatura. La piel de lija, por otro lado, es un defecto superficial asociado con extrusión a baja temperatura de un material de elevado peso molecular, y es un defecto que es reducido aumentando la temperatura siempre que la temperatura esté por encima de la temperatura de piel de lija máxima. Por lo tanto la patente británica 969.689 enseña el uso de una punta de matriz enfriada para curar un problema que se vuelve más pronunciado cuanto más se apartan las condiciones de aquellas bajo las cuales ocurre la piel de lija.
- La liberación de piel de lija es de importancia comercial particular cuando artículos extruidos, como ser películas, hojas, tubos para un moldeo por soplado subsiguiente requieren una superficie lustrosa para la aceptación del consumidor. Sin embargo, para ciertas aplicaciones la aceptación del consumidor puede incrementarse variando el grado de lustre o texturas de mate sobre las áreas seleccionadas. Por selección de la temperatura y velocidad de extrusión, pueden producirse diversos grados de piel de lija, o la piel de lija puede sustancialmente eliminarse. Así variando las condiciones sobre las áreas seleccionadas, pueden formarse diseños en el estrujado. Por ejemplo, las hojas pueden estar
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



provistas con líneas ondulantes de lustre alternado y áreas de mate oscilando a lo largo de la matriz, una hilera de chorro de aire espaciados aparte que dirigen aire refrigerante sobre áreas discretas de la punta de la matriz.

5.

- N O T A -

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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 12 de julio de 1972, bajo el número 32559/72, acogiéndose 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 de Invención por 20 años en España, sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA INCIDENCIA DE PIEL DE LIJA DURANTE LA EXTRUSION DE UN MATERIAL POLIMERO FUNDIDO FORMADOR DE PIEL DE LIJA; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª.- Procedimiento para reducir la incidencia de piel de lija durante la extrusión de un material polímero fundido formador de piel de lija, a través de una matriz bajo condiciones de velocidad de extrusión y temperatura de fusión que de otro modo producirían piel de lija, caracterizado porque comprende enfriar solamente una capa exterior del material de extrusión de manera que salga de la matriz de extrusión con la capa exterior a una temperatura por encima de su temperatura de solidificación pero que esté suficientemente por debajo de la temperatura de piel de lija máxima para efectuar la reducción deseada, y retirar luego el extruido como un ar-

30.

416843

- 15 -



tículo alargado o subdividir dicho extruido para formar parisones para moldeo por soplado.

5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende enfriar la punta de la matriz a aproximadamente la temperatura deseada para la capa exterior del material polímero.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende aplicar una corriente continua de gas relativamente frío sobre la punta de la matriz.

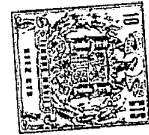
10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende enfriar la punta de la matriz haciendo pasar un medio refrigerante a través de un intercambiador de calor en contacto térmico con la punta de la matriz.

15. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material más alejado de la capa exterior es extruido desde la matriz a la temperatura anteriormente citada que de otro modo produciría piel de lija, mientras que dicha capa exterior es extruida a una temperatura de 15°C o menos por encima de su temperatura de solidificación.

20. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los parisones son moldeados por soplado para formar artículos moldeados sin una aplicación adicional de calor a los mismos.

25. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende extruir el material polímero fundido a través de una matriz que está térmicamente aislada del ambiente externo al aparato de extrusión excepto en su cara o área del mismo alrededor de la punta de la matriz, y continuamente dirigir una corriente de gas

30.



refrigerante sobre la punta de la matriz enfriando así la punta durante la extrusión.

5. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende extruir el material polímero fundido a través de una matriz que tiene un intercambiador de calor ya sea coincidente con la cara de la matriz o asegurado a la misma en contacto térmico con la punta de la matriz, teniendo el intercambiador de calor uno o más pasajes a través del mismo, y circular un medio intercambiador de calor a través de dichos pasajes por lo cual el calor es retirado de la punta de la matriz durante la extrusión.

10. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el intercambiador de calor está asegurado a la cara de la matriz en contacto térmico directo con el área de la cara de la matriz adyacente a la punta de la matriz, pero que está térmicamente aislado del resto de la cara de la matriz que no sea por conducción a través de la matriz al área adyacente a la cara de la matriz.

15. 10ª.- Procedimiento para reducir la incidencia de piel de lija durante la extrusión de un material polímero fundido formador de piel de lija, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid

25 SET. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GOMEZ ASEDO Y COMPAÑIA
S.A. Firmador: L. Gomez Asedo

416843

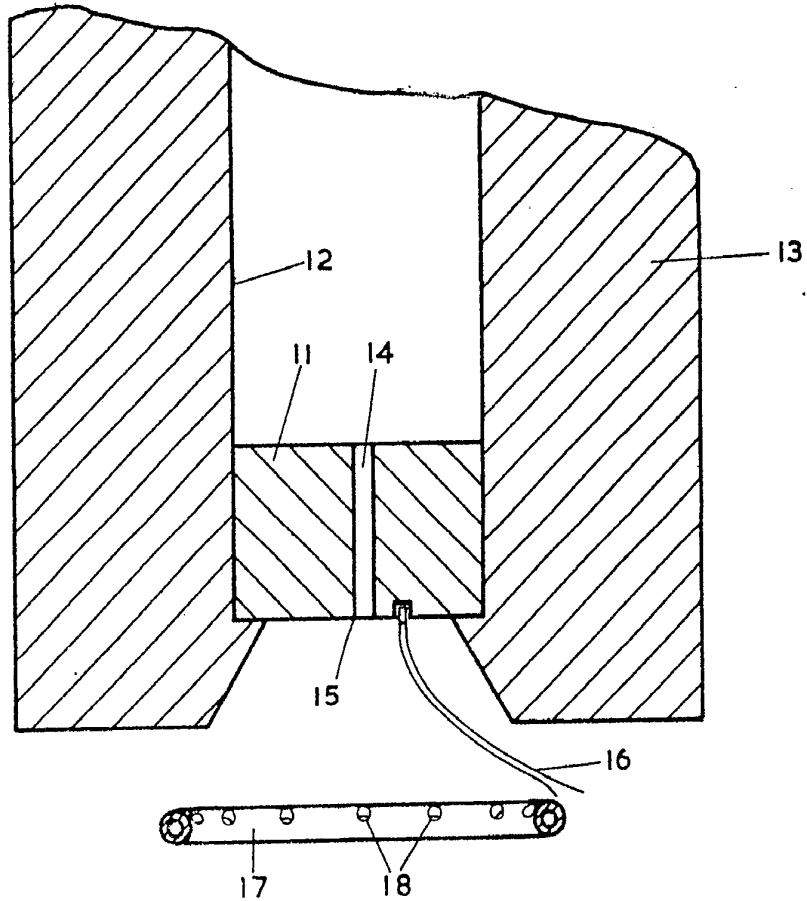
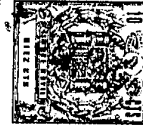


FIG. 1

México, 25 de Septiembre de 1944
L. GARCÍA ROSAS Y CAJÓN
P.º.º. Firmado: L. García Rosas y Cajón

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "L. García Rosas y Cajón".

416843

416843



FIG. 2

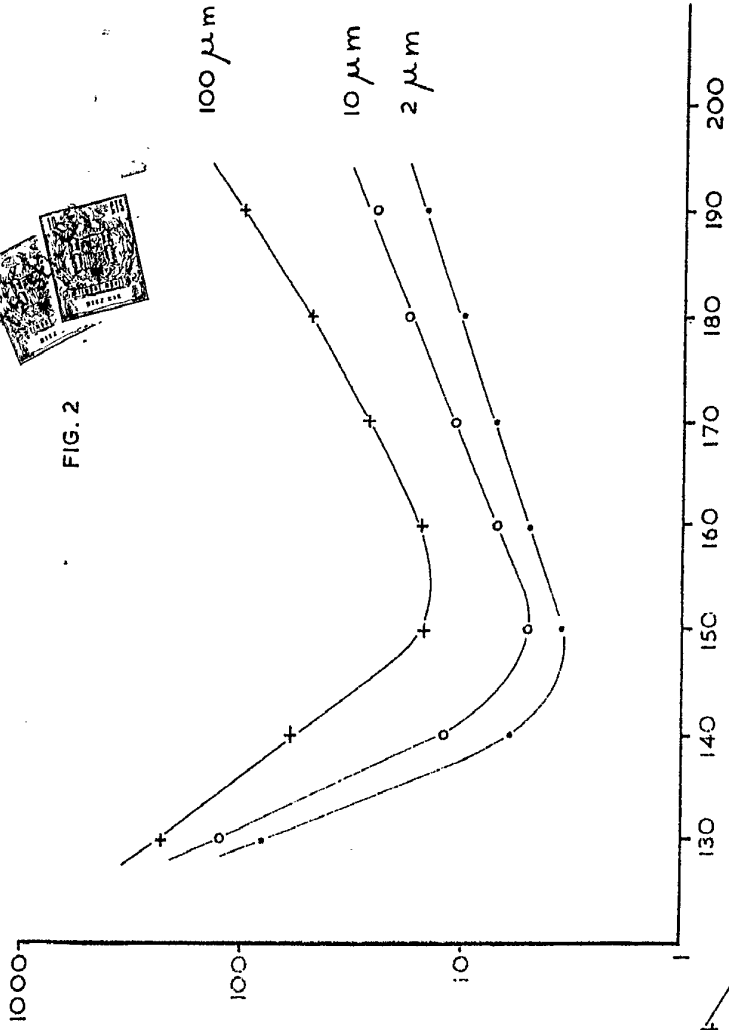
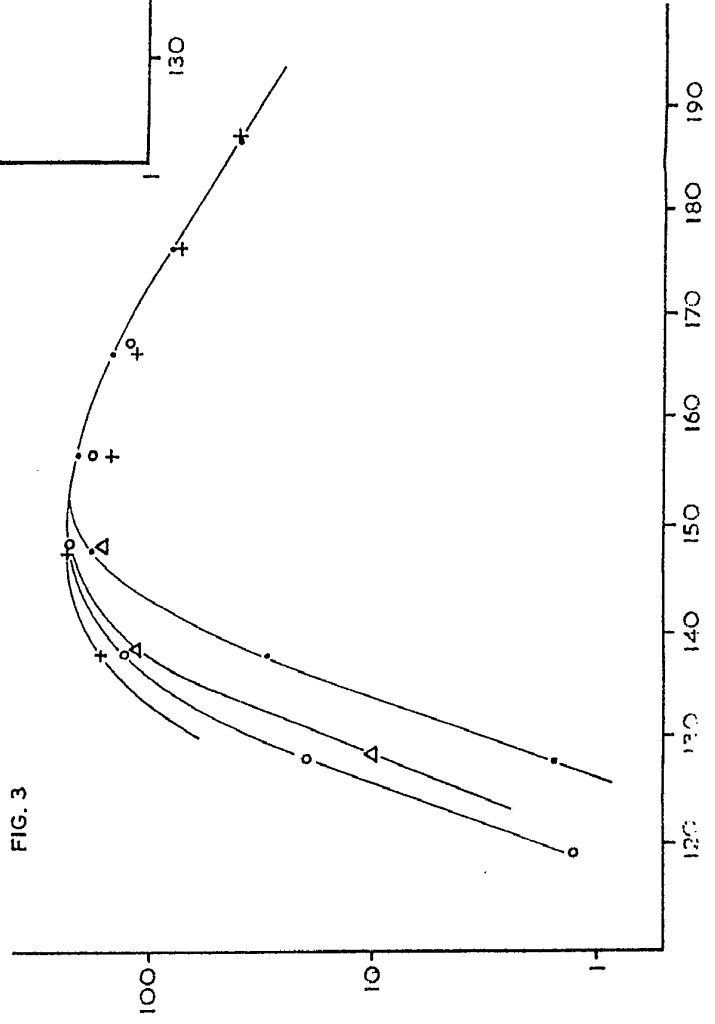


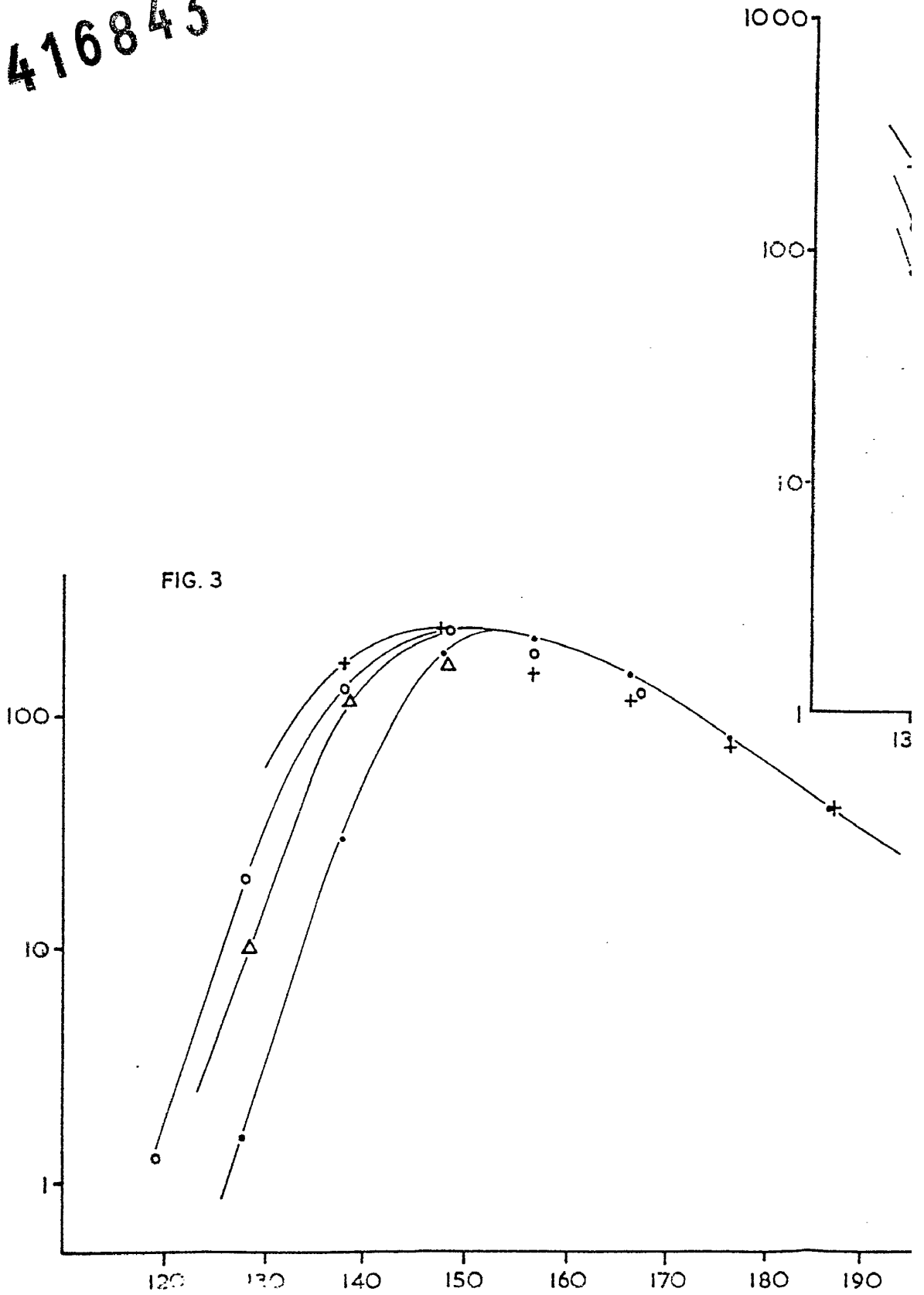
FIG. 3



11.11.90

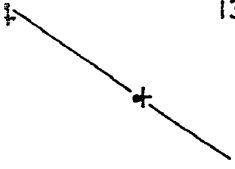
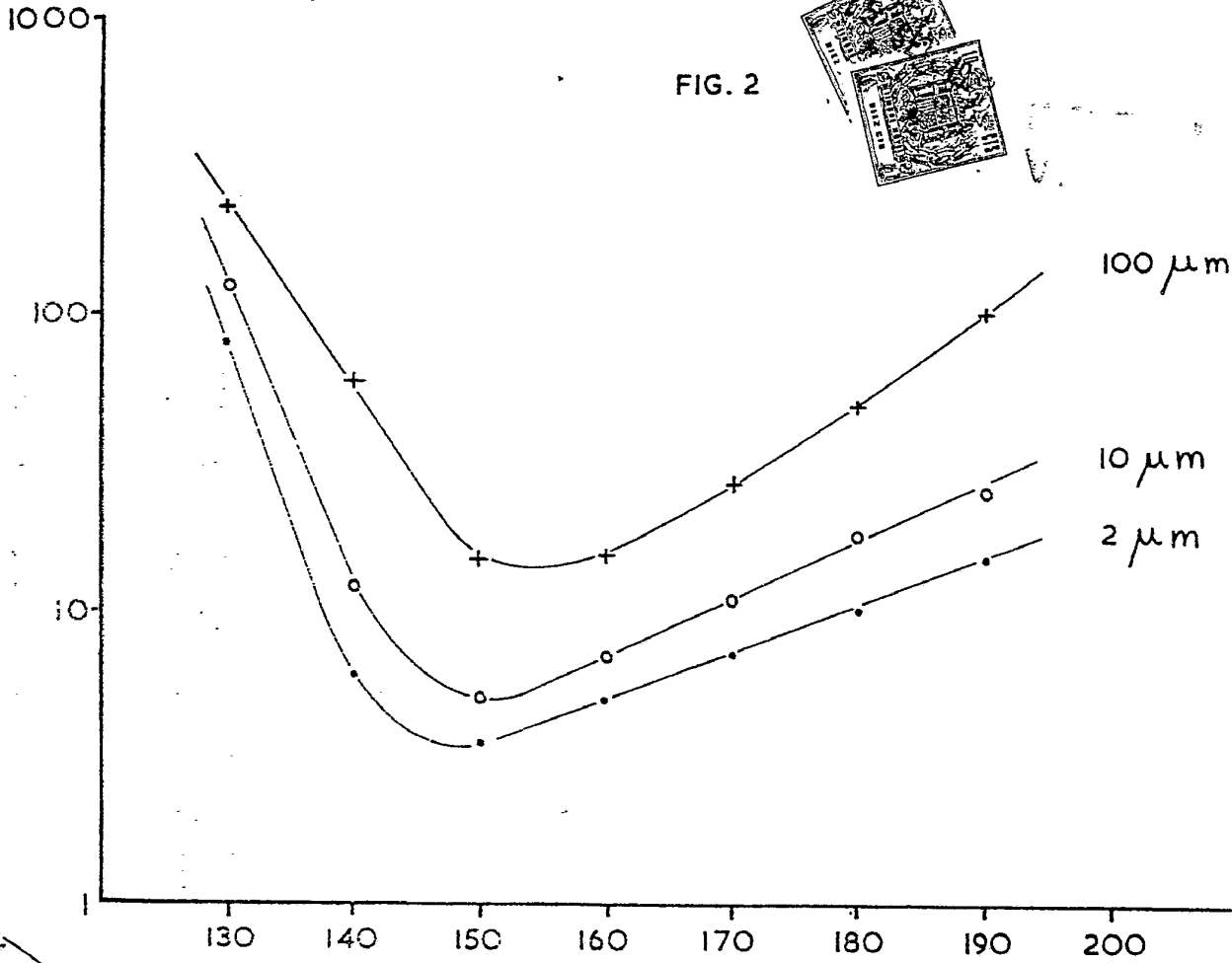
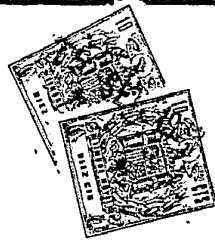
[Handwritten signature]

416843



416843

FIG. 2



MAINT. 20 SEP. 1973

[Handwritten signature]

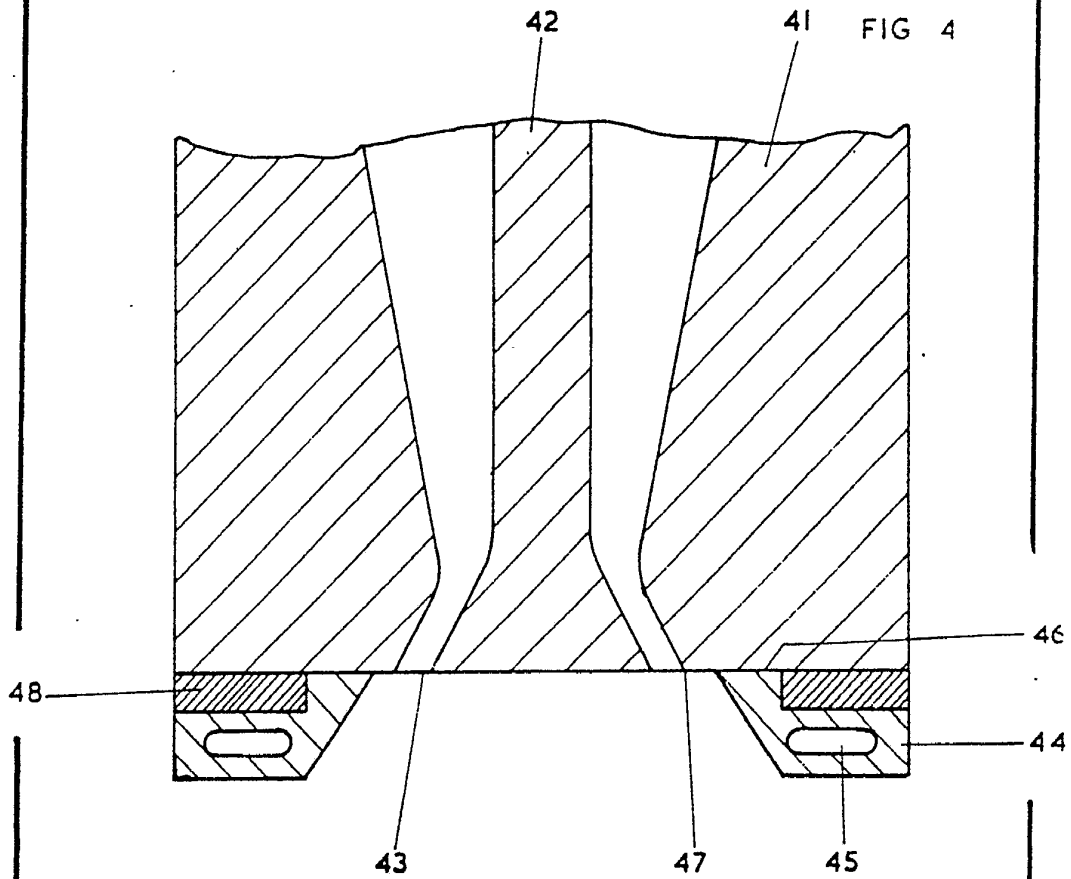
180 190

416843

25



FIG. 4



Madrid 5 SEI. 1973

[Handwritten signature]