

418296

-7



Int. No. 007B

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 576-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EVAPORAR SOLUCIONES CON PUNTOS DE
EBULLICION SUPERIORES A LOS DEL DISOLVENTE EN VACIO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para evaporar en vacío soluciones compuestas de fos-
geno, de un disolvente orgánico y de compuestos de ni-
trógeno u oxígeno con punto de ebullición superior al
del disolvente.

5

418296



- Existen en la industria una serie de procedimientos, efectuados en forma continua, para la reacción de compuestos orgánicos de nitrógeno o oxígeno con fosgeno en exceso bajo disociación de hidrógeno clorado, por ejemplo, la obtención
5. de isocianatos a partir de aminas primarias o de cloruros de ácido carbamínico N,N-disustituídos a partir de aminas secundarias, o de ésteres de ácido clorofórmico o ésteres de ácido carboxílico a partir de alcoholes o bien fenoles.
- Estas reacciones se efectúan en la mayoría de los casos
10. en un disolvente inerte orgánico, con punto de ebullición más ligero que el producto final, por una parte para reducir la formación de productos secundarios indeseados, tales como úreas o carbodiimidas, por la dilución de los productos de partida y, por otra parte para obtener los productos inter-
15. medios o los productos finales, que son sólidos a temperatura ambiente, por ejemplo, los clorohidratos amínicos, los cloruros de ácido carbamínico o los isocianatos, como solución o suspensión en forma fluible.
- En los aparatos de fosgenación la fase de hidrógeno clorado formada se separa de la fase líquida y al mismo tiempo se arrastra una parte del fosgeno en exceso, no reaccionado, en forma de vapor. Por absorción en un absorbedor, regado con disolvente enfriado, se puede recuperar la mayor parte del fosgeno arrastrado por el hidrógeno clorado. También es
20. posible introducir en el absorbedor simultaneamente fosgeno gaseoso o líquido y, de esta manera, llevar la solución de fosgeno a la concentración deseada para la reacción con el compuesto de nitrógeno o de oxígeno introducido.
- La solución o suspensión, que sale del aparato de fosgenación, se compone de fosgeno, disolvente orgánico y com-
- 30.



5. puestos de nitrógeno con punto de ebullición superior al del disolvente, y se ha de evaporar para recuperar el disolvente, realizándose esta evaporación preferentemente en vacío con objeto de no perjudicar los productos finales sensibles a la temperatura.

10. Para la producción del vacío se emplean para las instalaciones de servicio continuo aspiradores de chorro de vapor, bombas de disco giratorio, de émbolo giratorio o bombas de émbolo lubricadas con aceite pertenecientes al estado de la técnica.

15. El fosgeno, que al separar por destilación el disolvente ya no se disuelve o no completamente en el destilado, llega a la fuente de vacío y, desde allí, bién al gas de salida residual o, cuando se descompone por humedad, a las aguas residuales. Independientemente de que por la absorción de fosgeno en agua, por una reacción de descomposición, se forma ácido clorhídrico y por lo tanto todas las partes de la instalación que se ponen en contacto con este ácido han de estar compuestas de un material resistente a los ácidos, también el disolvente en forma de vapor puede llegar a la fuente de vacío y desde allí al agua residual o al gas residual.

20. El cometido de la presente invención es hallar un procedimiento según el cual ningún fosgeno disuelto incompletamente pueda llegar a la fuente de vacío y desde allí a los gases o las aguas residuales. Además de la protección de la fuente de vacío contra la agresión por el medio de transporte se ocupa la invención principalmente de una mejora en el sentido de una protección del ambiente.

25. El cometido se soluciona, según la presente invención, debido a que el vacío se produce con una bomba de anillo de
30.

418296



líquido que emplea disolvente fosgenizado como agente de propulsión y a que el agente de propulsión empleado se recicla a continuación al proceso para su empleo de nuevo.

5. Las bombas de anillo de líquido se encuentran en el mercado y se describen, por ejemplo, en el catálogo de la forma Siemens "EIMO-Gaspumpen" (Catálogo nº BK 8. O P 272) pág. 1/2, 1/3 y 1/4.

10. El empleo de una bomba de anillo de líquido que emplea un disolvente orgánico como agente de propulsión y que para la evacuación del calor producido por el accionamiento de la bomba se conduce en circuito a través de un intercambiador de calor, es en principio conocido, pero hasta ahora no ha sido descrito en relación con la generación de vacío para la destilación de soluciones que contienen fosgeno.

15. Se puede anticipar que una parte del fosgeno del aparato de destilación llega al agente de propulsión de la bomba de anillo de líquido y allí, debido a su elevada presión de vapor, disminuye el grado de eficacia de la bomba. El disolvente orgánico empleado como agente de propulsión se ha de sustituir en forma continua por disolvente purificado y el disolvente impurificado se ha de conducir a una elaboración para la recuperación del disolvente.

20. Además es posible desplazar la evaporación del disolvente fosgenoso a distintas etapas de presión y de concentración. En general, el procedimiento se puede aplicar ventajosamente en todas las etapas para la obtención de compuestos de nitrógeno o de oxígeno que se han de realizar bajo vacío en presencia de fosgeno en los gases residuales, independientemente de si en el producto empleado en la etapa de destilación correspondiente hay contenido mucho o poco disolvente, o
- 25.
- 30.



de si se trata de la destilación final de un compuesto de nitrógeno o de oxígeno correspondiente, en el que se puede disociar fosgeno en caso dado aún ligado.

5. Según una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se disocia un destilado fosgenoso en un disolvente pobre en fosgeno o libre de fosgeno y en un disolvente enriquecido en fosgeno, empleándose el disolvente enriquecido en fosgeno como agente de propulsión. De esta manera se logra un gasto comparativamente reducido para la
10. separación del disolvente enriquecido en fosgeno y purificado.

Una variante se caracteriza porque en lugar del disolvente enriquecido, como agente de propulsión se emplea el disolvente pobre o libre en fosgeno.

15. Esta variante tiene la ventaja de que la cantidad principal del fosgeno no se ha de conducir a través de la bomba. Es suficiente una bomba de construcción mas pequeña, con lo cual se presenta un menor desarrollo de calor.

20. Según una ulterior forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se traslada la energía térmica, que se libera durante el accionamiento de la bomba de anillo de líquido, a una corriente parcial del disolvente fosgenoso que sale de la bomba de anillo de líquido y esta corriente parcial se recicla junto con disolvente enriquecido con fosgeno a la bomba de anillo de líquido. Alternativamente
25. la corriente parcial ramificada se recicla junto con disolvente empobrecido o libre de fosgeno a la bomba de anillo de líquido.

30. Estas dos últimas formas de ejecución tienen por objeto un circuito de refrigeración interno. El disolvente retornado a la absorción o bien a la recuperación del fosgeno está

de esta manera previamente enfriado y por lo tanto, sin enfriamiento adicional se puede absorber mejor.

El esquema del procedimiento de la presente invención se ha representado en un dibujo en un ejemplo de ejecución, y se explica a continuación con más detalle.

5.

Muestran: la figura 1 el esquema del procedimiento, la figura 2 la bomba de anillo de líquido empleada, en sección longitudinal, y la figura 3 la bomba de anillo de líquido según la figura 2, en sección transversal. Las figuras 4 a 6 son variantes del esquema del procedimiento.

10.

Según el esquema del procedimiento según la figura 1 se disuelve un compuesto de nitrógeno o de oxígeno 1 en un disolvente 2 y se hace reaccionar con una solución de fosgeno 3 en un aparato de fosgenación, con lo que se desarrollan hidrógeno clorado, fosgeno y disolvente 5, que se alimentan a un absorbedor 6. El fosgeno consumido se complementa mediante alimentación de fosgeno 7 gaseoso o líquido. La solución 8, que sale del aparato de fosgenación 4, compuesta de fosgeno, disolvente y compuestos de punto de ebullición mas alto,

15.

llega a un evaporador 9 en el cual se obtiene un concentrado 10 y un destilado 11. Mediante condensación fraccionada en un condensador 12 se obtiene, por una parte, el disolvente 2 pobre en fosgeno y, por otra parte, una mezcla en forma de vapor 13 de fosgeno y disolvente. Esta mezcla 13 llega,

20.

después de enfriar en el intercambiador de calor 14 en parte como líquido 15, en parte como gas 16 a una bomba de anillo de líquido 17 que genera el vacío para el evaporador 9. La mezcla 18, que sale de la bomba de anillo de líquido 17, compuesta de líquido y gas, se alimenta a un separador 19. El

25.

líquido 20 que sale de éste sirve como líquido de lavado para

30.



los gases de fosgeno 5 y 7 alimentados al absorbedor. Los gases residuales 21 de la bomba de anillo de líquido 17, que contienen fosgeno no absorbido, se conducen para una ulterior limpieza, asimismo a través del absorbedor 6. Los gases residuales 22 que salen del absorbedor 6 contienen, además de hidrógeno clorado, solo cantidades inesenciales de fosgeno y disolvente.

5. La bomba de anillo de líquido 17 según la figura 2 y 3 está constituida de una rueda de paletas 24 chavetada sobre un árbol 23, y que se dispone excentricamente en una carcasa 25. Correderas de mando 26, con ranuras de aspiración 27 y ranuras de presión 28, así como taladros 29 para la alimentación del agente de propulsión se han dispuesto a ambos lados de la rueda de paletas 24. El recinto colector para el líquido está denominado con 30. El líquido 15 se alimenta a través de las conexiones 31 a la bomba 17. El recinto de trabajo 33 está llenado parcialmente con líquido. Mediante giro de la rueda de paletas 24 se centrifuga hacia fuera el líquido y forma así un anillo de líquido que está en rotación y es conducido por la carcasa 25 y las correderas de mando 26 a ambos lados. El anillo de líquido limita entre las paletas de la rueda unas células que, al girar, se hacen mas grandes y de nuevo más pequeñas. Por la disposición excéntrica del árbol 23 actúan las secciones de líquido, que se encuentran entre las paletas, como émbolos y aspiran el gas a impulsar y le vuelven a expulsar.

10. La descripción anterior comprende solo las etapas de procedimiento necesarias para la compresión de la idea de la invención para una reacción en forma continua de un compuesto de nitrógeno o de oxígeno, un disolvente inerte son fosgeno en

418296



exceso bajo disociación de hidrógeno clorado y evaporación en vacío de la solución que así se forma, compuesta de fosgeno, disolvente y productos de reacción.

5. Para el procedimiento es inessential de qué clase es el compuesto orgánico introducido, si se trata de una amina primaria o de una amina secundaria aromática o alifática, de un alcohol alifático o de un fenol, o de otro compuesto con un átomo de hidrógeno móvil que reaccione con el fosgeno.

10. Ejemplos de los compuestos de nitrógeno que se forman de fosgeno en exceso y aminas primarias son el fenilisocianato, p-clorofenilisocianato, 3,4-diclorofenilisocianato, 1-naftilisocianato, laurilisocianato, estearilisocianato, 2,4-toluidendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato.

15. Como compuestos que se forman de los productos previos con nitrógeno secundario sean mencionados: cloruro de ácido dibutilcarbamónico, cloruro de ácido difenilcarbamínico, 2-metilclorocarbamil-4-isocianato-tolueno, 1-etilclorocarbamil-naftaleno.

20. Ejemplos para productos de un compuesto de oxígeno y fosgeno son los cloroformiatos de butilo, cloroformiato de bencilo, cloroformiato de fenilo, dietilcarbonato y difenilcarbonato.

25. Como disolventes son adecuados, para las reacciones de fosgenación, los disolventes conocidos, preferentemente los hidrocarburos y los hidrocarburos clorados, tales como hexano, tetraclorocarbono, benceno, tolueno, clorobenceno, o y p-diclorobenceno. Si la fosgenación en el aparato de fosgenación 4 se efectúa bajo una presión superior a la presión
- 30.



- atmosférica entonces se pueden emplear también compuestos inertes fácilmente volátiles, tales como etano, propano, clorometano, trifluorclorometano. Sin importancia para el procedimiento son también las piezas de la instalación descritas para la realización industrial con excepción de la bomba de anillo de líquido 17. Así, la fosgenación del compuesto 1 de nitrógeno o de oxígeno introducido como producto previo se puede realizar en calderas, torres, lazos de reacción, con soluciones sin bombear u otros dispositivos. El absorbedor 6 puede representar una columna de cuerpos de relleno o de platos, que puede estar dotada de intercambiadores de calor bien dentro o fuera de la columna para la evacuación del calor de absorción. El evaporador 9 puede estar combinado con una columna que permita separar el disolvente y los compuestos de nitrógeno que hiervan a menos temperatura. El disolvente 2 que sale del condensador 12 se puede conducir a través de una columna expulsadora para retirar el restante fosgeno disuelto, obteniéndose por la parte superior disolvente fosgenoso y por la parte inferior disolvente libre de fosgeno. Para el condensador 12 no tiene importancia el que la refrigeración se haga con agua, aire o un agente auxiliar. Para el evaporador 9 y el intercambiador de calor 14 entran en consideración además de agua, salmuera o un medio de refrigeración que se evapora en los aparatos, tal como amoníaco, dicloromofluorometano, difluoromonoclorometano.
5. La bomba de anillo de líquido 17 debe cumplir dos condiciones.
10. No debe contener partes inestables al disolvente y por lo tanto debe estar asegurada contra fugas de fosgeno. Las bombas usuales en el mercado, por ejemplo, las bombas fabrica
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

413296



das bajo la marca ELMO por Siemens y las bombas de la firma Nash cumplen estas exigencias previas.

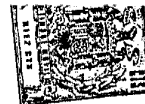
5. La hermetización del árbol de accionamiento 23 se efectúa en estas construcciones con empaquetaduras de anillos rozantes. Como líquido de cierre y de refrigeración para estas empaquetaduras de anillos rozantes se puede emplear bien una corriente parcial del líquido que sale del intercambiador de calor 14, pero también disolvente 2 libre de fosgeno o pobre en fosgeno del condensador 12.
10. Una corriente parcial del líquido del intercambiador de calor 14 puede reunirse también, bajo rodeo de la bomba de anillo de líquido 17 - cuando el diseño del caudal de esta bomba lo exija -, directamente con la corriente 20 del líquido que sale de la bomba 17.
15. Además es posible bombear en circuito una corriente parcial del líquido desde la bomba 17 a través de un intercambiador de calor y de esta manera evacuar en un sistema cerrado el calor que forma por el accionamiento y la absorción del fosgeno en la bomba 16. Naturalmente se pueden conectar, para vencer las diferencias de nivel en las distintas corrientes de producto, también bombas para aumentar la presión.
20. El vacío producido por la bomba 17 se puede mejorar mediante conexión de un impulsador de gas entre el intercambiador de calor 14 y la bomba 17. El impulsador aspira como gas de propulsión una corriente parcial del gas residual 21 y produce con ayuda de una tobera de impulsión una depresión que se encuentra por debajo de la presión de aspiración de la bomba 17. Otra mejora del vacío se logra si entre el intercambiador de calor 14 y el mencionado impulsador de gas se
25. conecta una soplante de émbolo giratorio.
- 30.



- La expresión "vacío" se entiende relativa con relación a las presiones existentes en las partes de la instalación 4 (fosgenación) y 6 (absorción de fosgeno). Si por ejemplo la corriente de gas residual 20 del absorbedor se estrangula de manera que delante del lugar de estrangulación se presente una sobresión de una atmósfera y el evaporador 9 ha trabajar bajo presión normal, es decir, que ha de tener una atmósfera de presión exterior, entonces la bomba 17, en caso dado con ayuda de impulsadores de gas y soplantes de émbolo giratorio, deberá vencer un salto de presión desde la bomba 17 hacia el absorbedor 6 de más de una atmósfera, 1 atm sobrepresión menos 1 atmósfera de presión exterior, mas las pérdidas de presión en los aparatos 4, 6, 12, 14.
- El margen de presión para el cual vale la disposición según la presente invención no está en principio limitado. Las necesidades prácticas para la separación de un disolvente fosgenado de los compuestos nitrogenosos se encuentran sin embargo en el evaporador 9 en la zona de presiones entre 5 y 2000 Torr, preferentemente entre 50 y 500 Torr.
- El margen de temperatura bajo el cual se acciona la bomba 17 depende de la presión de vapor del disolvente empleado y de la presión bajo la cual ha de ser actuado el evaporador. Por razones económicas es deseable una refrigeración en el intercambiador de calor 14 con agua de refrigeración o aire. Si las temperaturas así logradas no son sin embargo suficientemente bajas será necesario un enfriamiento con ayuda de máquinas generadoras de frío. Tampoco aquí se pueden fijar en principio límites de temperatura fijos. Un margen correspondiente a las necesidades prácticas para la temperatura del líquido 15 que fluye desde el intercambiador de calor 14 ha-

cia la bomba 17 se encuentra entre -40°C y $+50^{\circ}\text{C}$, siendo en la mayoría de los casos suficiente una zona entre -20°C y $+20^{\circ}\text{C}$.

5. La cantidad de material y el tamaño de la disposición descrita para la evaporación de soluciones fosgenosas depende de las dimensiones de la instalación total para la obtención de compuestos nitrogenados. Usuales en el mercado son bombas de anillo de líquido con una capacidad de aspiración entre 10^1 y 10^5 m³/hora de gas.
10. En comparación con los sistemas tradicionales para la generación de vacío para la evaporación de soluciones fosgenosas ofrece el sistema de la presente invención las siguientes ventajas: ningún agua residual y aire residual impurificado, ninguna pérdida de disolvente, alta seguridad de servicio, gran capacidad de adaptación a estados de servicio favorables para presión, temperatura y rendimiento de material y un reducido consumo de energía, ya que para la generación de vacío el frío no consumido se transmite con el líquido 20 a los absorbedores 6 y allí se puede aprovechar para la absorción de fosgeno.
15. En la variante del procedimiento según la figura 4 se alimenta el líquido 15a, que sale del intercambiador de calor 14a, contrario a la figura 1, no a la bomba de anillo de líquido 17a sino rodeando ésta, a la mezcla saliente 18a. Para ello se ramifica del disolvente pobre o libre de fosgeno separado del condensador 12a una corriente parcial 2a y se introduce como agente de propulsión en la bomba de anillo de líquido 17a. El restante desarrollo del procedimiento corresponde al de la figura 1.
20. En la variante del procedimiento según la figura 5 se
- 25.
- 30.



5. le ha adjudicado a la bomba de anillo de líquido 17b un refrigerador 34b. De la mezcla que sale de la bomba 17b se ramifica una corriente parcial 35b y se conduce al refrigerador 34b. Después de enfriar se introduce esta corriente parcial 35b con la corriente 17b que sale del intercambiador de calor 14b. Con 36b se denomina el circuito del agente de refrigeración. Por lo demás el procedimiento se desarrolla como en el esquema según la figura 1.

10. La variante según la figura 6 se basa en el esquema de la figura 5. También aquí se ramifica de la mezcla 18c, que sale de la bomba 17c, una corriente parcial 35b y se conduce a través del refrigerador 34b. El líquido fosgenoso que sale del intercambiador de calor 15c se introduce sin embargo directamente en la mezcla 18c evitando la bomba 17c.

15. Para ello se separa del disolvente pobre o libre de fosgeno, que sale del condensador 12c, una corriente parcial 2c que junto con la corriente parcial 35b enfriada se introduce en la bomba 17c. Con 36b designase el circuito del agente de refrigeración.

20. Ejemplo

(Partes correspondientes a un rendimiento en kg/hora).

25. Una solución de 14 partes de fosgeno, 3000 partes de clorobenceno y 400 partes de difenilmetanodisocianato en mezcla con homólogos de punto de ebullición más alto se espesa en un evaporador 9 bajo una presión de 160 Torr a un concentrado 10 de 15 partes de clorobenceno y 400 partes de mezcla de isocianato. Los vapores 11 se precipitan en un condensador 12 refrigerado por aire. Una corriente parcial de 1800 partes de clorobenceno 2 fluye de retorno al circuito

30. de reacción y sirve para disolver la mezcla de amina 1. El



destilado 12 que contiene fosgeno se enfría en el intercambiador de calor 14 con sal-muera de -20°C a unos -5°C y en parte se retorna como líquido de impulsión 15 a una bomba de anillo de líquido 17 del tipo ELMO 2 BA 212 de la forma Siemens, que genera el vacío para el sistema de destilación. Reunido con el intercambiador de calor 14 se alimenta el clorobenceno fosgenado a un absorbedor 6 en el que éste sirve para la absorción del fosgeno 4 no consumido del aparato de fosgenación 4 y fosgeno fresco 7. Los gases de salida 21 de la bomba de anillo de líquido 17 se conducen asimismo a través del absorbedor 6. El producto de cabeza de este absorbedor 6, que se obtiene como gases residuales 22, es el gas clorhídrico purificado, que proviene de la reacción de amina-fosgeno. El producto del pie 3, una solución de fosgeno en clorobenceno se retorna al aparato de fosgenación 4.

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 Alemania, con fecha 30 de agosto de 1972, bajo el número P 22 42 626.2, 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 EVAPORAR SOLUCIONES CON PUNTOS DE EBULLICION SUPERIORES A LOS DEL DISOLVENTE EN VACIO; caracterizándose por lo siguiente:

pes



5 1.- Procedimiento para evaporar soluciones con puntos de ebullición superiores a las del disolvente en vacío cuyas soluciones se componen de fosgeno, un disolvente orgánico y compuestos de nitrógeno u oxígeno, que tienen un punto de ebullición superior al del disolvente, caracterizado porque el vacío se produce con una bomba de anillo de líquido que, como agente de propulsión, emplea disolvente fosgenado, y porque el agente de propulsión utilizado se retorna a continuación al proceso para ser vuelto a emplear.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el destilado que contiene fosgeno se separa en un disolvente pobre o libre de fosgeno y un disolvente enriquecido con fosgeno, empleándose el disolvente enriquecido con fosgeno como agente de propulsión.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el destilado fosgenoso se separa en un disolvente pobre o libre de fosgeno y en un disolvente enriquecido con fosgeno, empleándose el disolvente pobre o libre de fosgeno como agente de propulsión.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la energía térmica que se libera durante el accionamiento de la bomba de anillo de líquido se transmite a una corriente parcial del disolvente fosgenoso que sale de la bomba de anillo de líquido y esta corriente parcial, junto con disolvente enriquecido con fosgeno, se retorna a la bomba de anillo de líquido.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la energía térmica que se libera durante el accionamiento de la bomba de anillo de líquido se transmite a una corriente parcial del disolvente fosgenoso, que sa-

30

pey

418296



le de la bomba de anillo de líquido, y esta corriente, junto con el disolvente libre o pobre en fosgeno, se retorna a la bomba de anillo de líquido.

5 6.- Procedimiento para evaporar soluciones con puntos de ebullición superiores a los del disolvente en vacío, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

- 7 NOV. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. SANCHEZ ARANDA Y CIA. S.A.
C/ de Alcalá 1. Gran Encarnación

418296

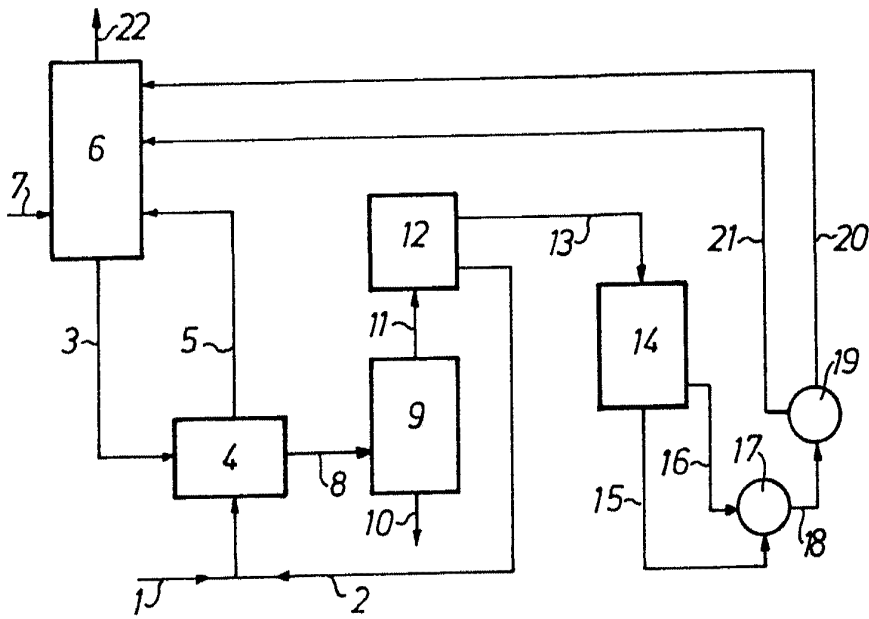


FIG. 1

ESCALA
1:1

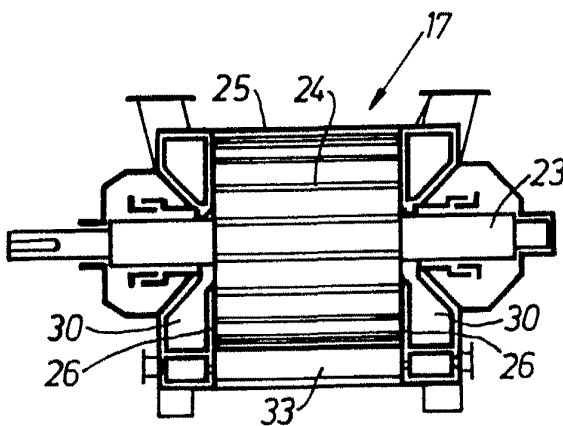


FIG. 2

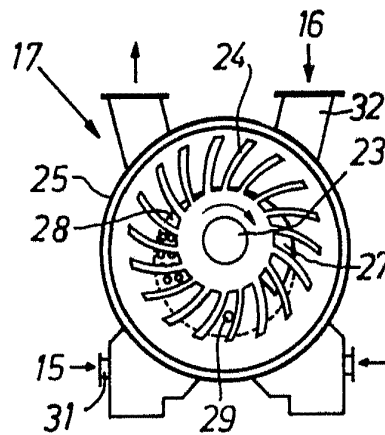


FIG. 3

29 AGO. 1973

Madrid

J. GOMEZ ASEBA Y CIBOET
p. Firmado: L. Gomez

418296

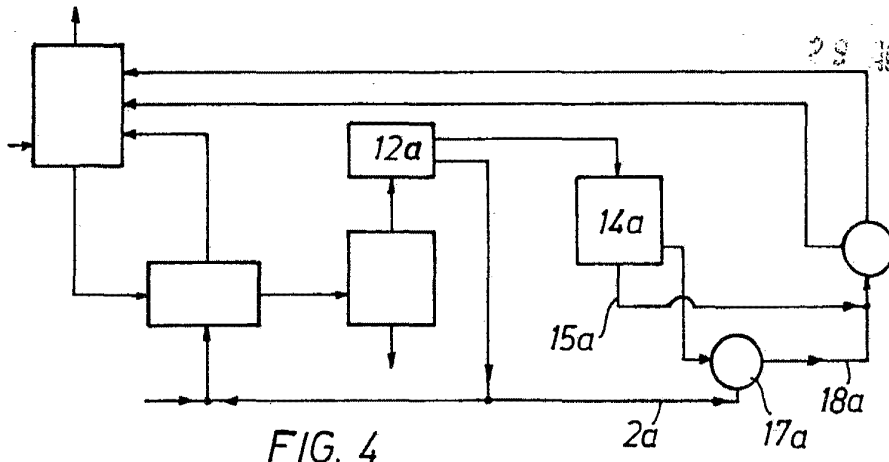


FIG. 4

ESCALA VARIABLE

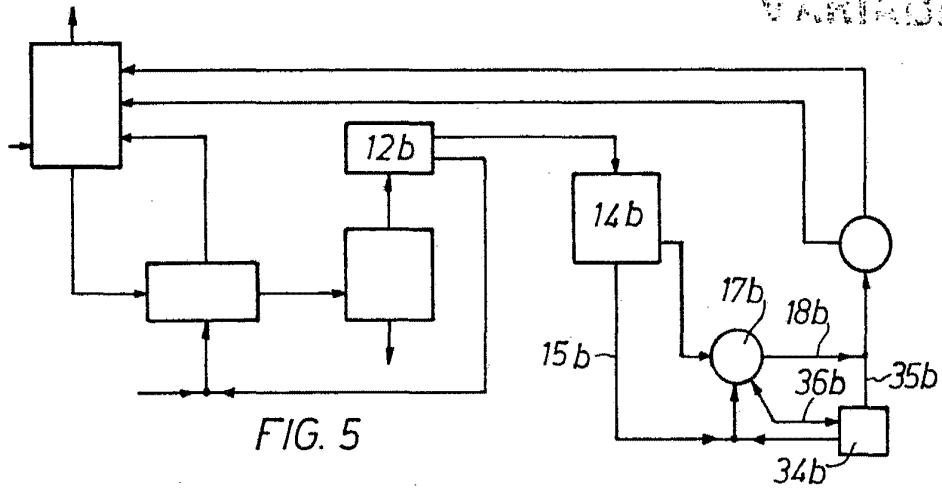


FIG. 5

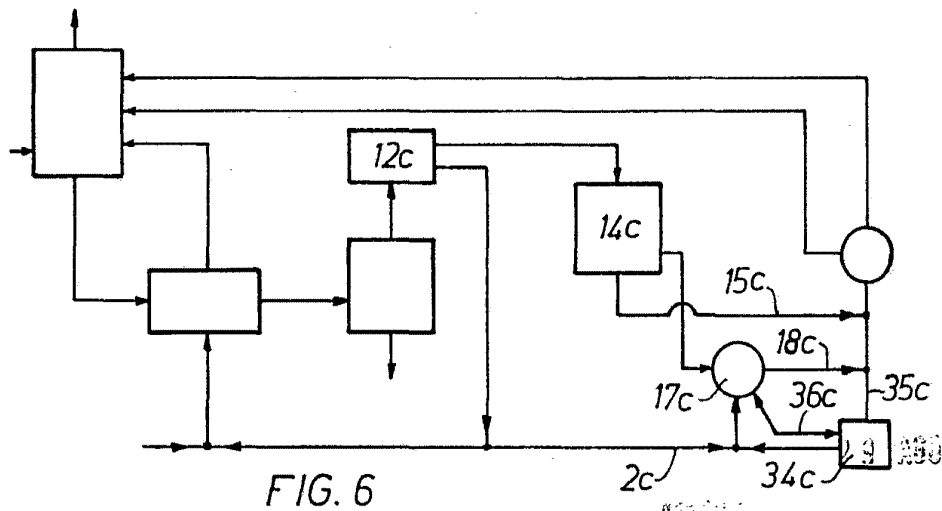


FIG. 6

1930. 1973

ALVARO ARZOB Y MODER
de la E.I. de la C. de la F. de la B.
[Handwritten signature]