

431236

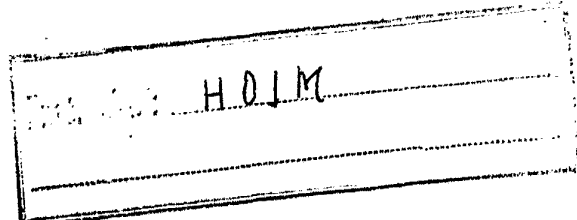
P. 58.714.-

1311/74

1051/74

22 OCT. 1974

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

sociedad anónima francesa

establecida en 25, Boulevard de l'Amiral Bruix, Paris
16ème, Francia

por: "UN DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE UN NEGRO DE
ACETILENO" (Clase Internacional C09c)

15.10.74

- 1 -

El presente invento tiene como objeto un aparato para llevar a cabo un procedimiento de obtención de un negro de acetileno, que posee excelentes características, a partir de una mezcla de un hidrocarburo y de oxígeno. Conciérne igualmente al negro de acetileno obtenido por tal procedimiento.

Los negros de carbono conductores, y en particular los negros de acetileno, que poseen una conductividad eléctrica elevada y buenas propiedades adsorbentes, son utilizados en la fabricación de pilas secas y para ciertas aplicaciones, especialmente en la fabricación de cauchos conductores de la electricidad y de hormigones conductores.

Se sabe que la conductividad eléctrica de un negro conductor está ligada con sus características cristalinas que dependen en particular de la temperatura de formación del negro. Cuanto más se aproxima a la estructura cristalina del grafito la estructura cristalina del negro de carbono formado, tanto más conductor es el negro de carbono considerado. La semi-distancia entre los átomos de carbono de los negros conductores está comprendida entre 3,48 y 3,52 Å.

Los negros de carbono conductores disponibles en el comercio son fabricados por descomposición térmica del acetileno, o a partir de mezclas de hidrocarburo

ros y de acetileno, o por descomposición térmica de un hidrocarburo o de una mezcla de hidrocarburos.

5 Según el procedimiento descrito en la patente francesa número 941.596, se prepara un negro de acetileno por descomposición de un gas endotérmico y preferentemente a partir de acetileno. Los negros de acetileno ya conocidos, obtenidos hasta ahora principalmente por descomposición térmica del acetileno, se distinguen de los otros negros conductores por su contenido de carbono extremadamente elevado; este contenido es superior al 99%, mientras que los otros negros de carbono tienen un contenido de carbono inferior al 98%. El negro según el invento es denominado negro de acetileno ya que, tal como se indicará más adelante, tiene un contenido de carbono del mismo orden que el que posee el negro de acetileno.

15 Según el procedimiento descrito en la patente francesa número 1.462.071, se fabrica un negro conductor a partir de una mezcla de hidrocarburos y de acetileno. Según este procedimiento se prepara en primer término una masa de negro de carbono por combustión parcial y descomposición térmica de hidrocarburos de partida en la zona de conversión principal del horno, y seguidamente se introducen en el aerosol de negro de carbono caliente "cantidades suplementarias de acetileno".

La temperatura del aerosol debe ser suficiente para provocar la descomposición del acetileno. Es bien evidente que el producto intermedio formado no es un negro de carbono que posee la conductividad eléctrica requerida y que la adición de acetileno tiene como finalidad mejorar esta conductividad.

Otro procedimiento consiste en descomponer térmicamente una mezcla gaseosa de acetileno y de uno o varios hidrocarburos bencénicos. Las proporciones de la mezcla son tales que ésta posee un carácter de descomposición exotérmica (véase patente francesa número 1.021.995).

Todos los procedimientos actualmente conocidos para la fabricación de negros conductores consisten en general en efectuar una descomposición térmica bien sea de acetileno, bien sea de una mezcla de hidrocarburos y de acetileno. Estos negros conductores son bastante costosos debido a la utilización de acetileno en calidad de materia prima. La puesta en práctica de los procedimientos antedichos presenta además los peligros que son inherentes a la manipulación del acetileno.

Según el procedimiento descrito en la patente francesa número 1.333.100, se fabrica un negro de carbono por descomposición térmica de un hidrocarburo o de una mezcla de hidrocarburos gaseosos o volatilizados. Es

te procedimiento comprende en realidad dos etapas principales, a saber:

5 1) la combustión en presencia de un exceso de aire previamente calentado, de un combustible por su parte previamente calentado con vistas a la obtención de la cantidad de calor necesaria para la descomposición de la fracción de hidrocarburos utilizada para la formación de negro;

10 2) la descomposición propiamente dicha que se traduce en la formación de negro de carbono. La combustión tiene lugar bajo una presión de algunas atmósferas y a una temperatura del orden de 1.800°C; la energía térmica así producida es utilizada para descomponer un hidrocarburo o una mezcla previamente calentada de un hidrocarburo + CO₂, siendo inyectado este hidrocarburo en
15 los gases que provienen de la combustión; dicha fase de descomposición debe tener lugar según este procedimiento a una temperatura comprendida entre 1.000 y 1.500°C, y por lo tanto la formación del negro tiene lugar según
20 este procedimiento a esta temperatura. Como hidrocarburos que son convenientes según este procedimiento se puede citar especialmente el metano.

25 Se acaba de encontrar ahora que, por combustión controlada de un hidrocarburo previamente calentado y cuya disociación es exotérmica, se obtiene un negro

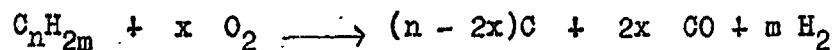
de carbono que posee una elevada conductividad eléctrica, si la temperatura de formación del negro es por lo menos de 1.700°C. Por debajo de esta temperatura, el negro obtenido ya no posee una conductividad eléctrica interesante.

Para efectuar una combustión homogénea del hidrocarburo, es necesario trabajar en fase gaseosa, por lo tanto calentar previamente el hidrocarburo a una temperatura superior a su temperatura crítica. Además, las propiedades adsorbentes del negro formado son mejoradas si se precalienta el hidrocarburo a una temperatura lo más próxima que sea posible a su temperatura límite de estabilidad térmica. El oxígeno utilizado puede estar precalentado o no.

El invento concierne por lo tanto a un procedimiento para la obtención de un negro de acetileno, que está caracterizado porque consiste en realizar una combustión controlada de por lo menos un hidrocarburo, previamente calentado a una temperatura situada netamente por encima de su temperatura crítica y, preferentemente, a una temperatura lo más próxima que sea posible a su temperatura límite de estabilidad térmica, en presencia de oxígeno precalentado o no, debiendo la temperatura de formación del negro ser por lo menos de 1.700°C, y en particular superior o igual a 1.900°C.

Se puede asimilar esta temperatura de formación a la temperatura teórica T a la que conduce el equilibrio termodinámico realizado por la oxidación controlada de un hidrocarburo de fórmula general

5 C_nH_{2m} según la reacción (1)



el balance térmico de esta reacción está dado por la ecuación (2)

10 $\Delta H [C_nH_{2m}] - 2x\Delta H [CO] + QR [C_nH_{2m}] + x QR [O_2] = \int_{298}^T \sum PR C_{ppR} dT$
 ecuación en la cual $\Delta H [C_nH_{2m}] =$ energía interna de formación del hidrocarburo a 25°C, kCal/moles.

$\Delta H [CO] =$ energía interna de formación del óxido de carbono a 25°C, kCal/moles;

15 $QR [C_nH_{2m}] =$ energía de precalentamiento del hidrocarburo, kCal/moles;

$QR [O_2] =$ energía de precalentamiento del oxígeno, kCal/moles;

$\sum PR C_{ppR} =$ calor total llevado por los productos de la reacción desde 298° K (25°C) a T° K. Kcal;

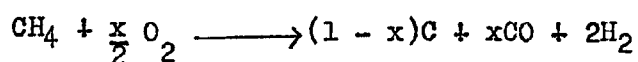
20 $x =$ Índice de oxígeno.

Esta ecuación permite determinar, de antemano, si un hidrocarburo determinado puede dar lugar a la formación de un negro de acetileno según el procedimiento del invento. Así, en la práctica, la combustión controlada de un hidrocarburo dado, precalentado a una cierta

25

temperatura, conducirá a la formación de negro de acetileno, si la temperatura de 1.900°C (T = 2.173°K) es una solución de la ecuación precedente para un valor conveniente de x (debiendo estar comprendido x entre 0 y $n/2$).

5 Si el hidrocarburo es, por ejemplo, metano, la ecuación de la combustión parcial es:



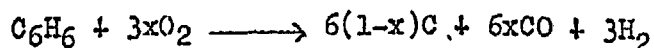
Si el metano ha sido previamente calentado a 600°C, se encuentra que la ecuación (2) se escribe:

10
$$T^2 (2,12 - 0,71 x)10^{-3} + T(15,913 + 3,927x) - 10^3(25,19x - 5,76) = 0$$

en donde T es la temperatura en °K y x es el índice de oxígeno.

15 Esta ecuación no tiene solución que de $T \geq 2.173^\circ\text{K}$ (1.900°C) para $0 < x < 1$; por lo tanto, de antemano, el metano no puede dar lugar a la formación de negro de acetileno según el invento. Se observará que el metano es un compuesto con disociación endotérmica. En el caso del benceno, la ecuación de combustión es la siguiente:

20



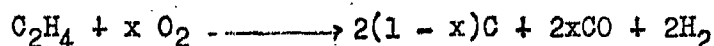
Si el benceno es precalentado a 450°C, el balance térmico (2) se escribe:

25
$$(18,15 - 8,52x)10^{-3}T^2 + (35,90 + 23,54x)T - (41,57 + 164,93x)10^3 = 0$$

en donde x y T tienen los mismos significados que precedentemente.

5 La resolución gráfica de esta ecuación representada en la figura 1, en la que en ordenadas se indican las temperaturas en $^{\circ}\text{C}$ y en abscisas se indica el índice de oxígeno x , muestra que para $x > 0,58$ se obtiene una temperatura superior a 1.900°C . Por lo tanto, se puede fabricar un negro de acetileno a partir del benceno. En el caso del etileno, se tiene la ecuación siguiente:

10



el balance térmico se escribe:

$$(3,43 - 1,42x)10^{-3} T^2 + (18,59 + 7,85x) T - (18,25 + 54,98x)10^3 = 0.$$

15

Se obtiene una temperatura superior a 1.900°C para $x = 0,86$.

20

Por lo tanto, mediante este cálculo se puede determinar por una parte si un hidrocarburo cualquiera es conveniente para los fines del invento y por otra parte se puede determinar el índice de oxígeno a emplear para obtener una temperatura de formación del negro por lo menos igual a 1.700°C , y más particularmente a 1.900°C .

25

La determinación de la temperatura de formación del negro depende en una cierta medida de la insta-

lación utilizada para la puesta en práctica del procedimiento. Para cada una de las mezclas de hidrocarburo-oxígeno, el equilibrio termodinámico proporciona una temperatura teórica que es una solución de la ecuación general precedentemente mencionada. En la mayor parte de los casos, esta temperatura teórica debe ser por lo menos igual a 1.900°C, pero la temperatura de formación del negro, tal como realmente se obtiene en la instalación, se encuentra en un valor inferior. Así, una instalación que proporciona una concentración mejorada del flujo térmico y una disminución de las pérdidas, permite, para una mezcla idéntica de hidrocarburo-oxígeno, obtener temperaturas reales más elevadas y por lo tanto obtener un negro de acetileno que responda a las necesidades del invento para una mezcla de hidrocarburo y oxígeno que conduce a una temperatura teórica, dada por la ecuación general, que es inferior a 1.900°C. Según el invento, tal temperatura teórica debe ser por lo menos igual a 1.700°C.

De una manera general, los hidrocarburos que son utilizables en el procedimiento según el invento son los hidrocarburos que tienen por lo menos un enlace etilénico tales como etileno, hidrocarburos aromáticos, entre otros benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos cíclicos y policíclicos insaturados o sus mezclas.

Los hidrocarburos alifáticos saturados no son convenientes, toda vez que son compuestos con disociación endotérmica. Preferentemente, en el procedimiento del invento se utilizan etileno o benceno.

5 Ventajosamente, en calidad de hidrocarburos policíclicos insaturados se utilizan las fracciones petrolíferas muy ricas en hidrocarburos policíclicos insaturados. Las fracciones petrolíferas muy ricas en hidrocarburos policíclicos insaturados que son convenientes para los fines del invento tienen un contenido de aproximadamente 88 a 94% de carbono, aproximadamente 10 a 4% de hidrógeno, estando constituido el complemento hasta 100 por oxígeno y/o por azufre; por otra parte, están caracterizados por curvas de ebullición (norma AFNOR) de aproximadamente 250 a 400°C. Estas fracciones petrolíferas son utilizadas preferentemente, en el procedimiento según el invento, en fase vapor.

15 El dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según el invento comprende un horno vertical, medios para introducir por lo menos un hidrocarburo en la parte superior del horno, medios para introducir oxígeno en una zona inmediatamente adyacente a la de la introducción del hidrocarburo, medios para crear una depresión en el interior del horno, siendo

el negro de carbono proporcionado recuperado por la parte inferior del horno. El dispositivo del invento es ilustrado haciendo referencia a la figura 2 que es una representación esquemática del mismo y en la cual:

5 (1) indica el horno vertical, (2) indica los medios para la introducción del hidrocarburo y del oxígeno; (3) los medios para crear una depresión.

Los medios para introducir el hidrocarburo y el oxígeno están constituidos por un quemador representado en sección transversal en la figura 3; este quemador comprende un tubo axial (18) en el que se introduce el hidrocarburo, rodeado por una zona anular (19) que sirve para la introducción del oxígeno. El quemador está prolongado en el interior del horno con una zona

10 axial de altura limitada y de diámetro inferior al del horno, siendo tal el volumen de esta zona que el tiempo de permanencia de los reactivos, determinado por un ensayo preliminar, resulte inferior al umbral de formación del negro.

El tubo comprende un canal interno cilíndrico (20) y una superficie externa (21) que termina por una parte cónica (22); la zona anular cilíndrica (19) que rodea a dicho tubo termina también por una parte cónica (23), estando unida esta última con la zona axial, la

15 cual comprende dos zonas: una primera zona cónica (23)

y una segunda zona terminal cilíndrica (25).

El dispositivo comprende, además, recalentadores (4) y (5) para el hidrocarburo y el oxígeno, un triturador (6) y ciclones de separación (7).

5 Para efectuar la combustión controlada del hidrocarburo según el invento se trabaja de la manera siguiente, utilizando el dispositivo precedentemente descrito y representado en la figura 2. Se introduce el hidrocarburo en el canal cilíndrico (20) del quemador (2) por el conducto (10) después de haberlo precalentado en el precalentador (4) hasta una temperatura todo lo próxima que sea posible a su temperatura límite de estabilidad térmica; siendo medida esta temperatura en (12). El oxígeno es introducido por intermedio del conducto (11) en la zona anular (19) del quemador (2) después de haber sido precalentado eventualmente en el precalentador (5); la temperatura de introducción del oxígeno es medida en (13). Los conductos (8) y (9) son respectivamente los conductos de alimentación y los precalentadores (4) y (5). La combustión incompleta se desarrolla en el horno vertical (1), cuyas paredes están protegidas, mediante una doble envolvente (14) enfriada con agua, contra la importante temperatura que reina en el horno. El triturador desintegrador (6), que gira a gran velocidad, rompe los aglo-

10

15

20

25

merados de negro que se forman eventualmente sobre el quemador y que se desprenden de él. La depresión en el interior del horno es creada por el ventilador (3); esta depresión es necesaria para evitar que el quemador no se obstruya y para enviar al aerosol formado a un conjunto de ciclones (7) que separan al negro de los gases de craqueo; siendo enfriado el aerosol por convección natural siguiendo el circuito (17). Se mide igualmente la temperatura en (16). Después de separación, el negro es enviado a una tolva (15).

El volumen de la zona axial que prolonga al quemador, tal como se ha indicado precedentemente, debe ser tal que el tiempo de permanencia de los gases sea inferior al umbral de formación de negro. Este tiempo es determinado por el ensayo preliminar denominado "ensayo de mufla". En este ensayo se hace pasar la mezcla gaseosa previamente determinada por un tubo de cuarzo llevado sucesivamente a diversas temperaturas y se anota para cada temperatura el momento en que se ve aparecer la primera formación de negro. De esta manera se ha determinado que el tiempo de permanencia a 500°C de una mezcla que contiene 42% en peso de oxígeno y 58% de benceno debía ser inferior a 0,1 segundo.

Las velocidades de introducción del hidrocarburo y del oxígeno son determinadas en función de las

dimensiones del quemador y del tiempo de permanencia.

Es sabido que el acetileno puede ser producido industrialmente por combustión controlada de hidrocarburos seguida por un enfriamiento rápido, permitiendo éste evitar la formación de negro de carbono.
5 Las condiciones específicas de puesta en práctica del procedimiento según el invento no permiten la formación de acetileno; por el contrario, hay formación instantánea de negro de carbono.

10 La conductividad eléctrica y las propiedades adsorbentes del negro de acetileno obtenido según el procedimiento del invento son determinadas por los ensayos abajo descritos.

Se sabe que la conductividad de un cuerpo es
15 inversamente proporcional a su resistividad eléctrica. Se mide la resistividad específica de la manera siguiente:

Se dispone una muestra de negro en un tubo cilíndrico no conductor que tiene en su parte inferior un
20 tapón metálico que constituye un electrodo. Por encima del negro se dispone un pistón metálico cuyo extremo constituye el otro electrodo. Se aplica sobre este pistón un peso suficiente para ejercer una presión de 6,3 barías. Se introduce en el cilindro una cantidad de negro
25 tal que ésta en tales condiciones, ocupa una altura

de 1,5 cm. Los dos electrodos son unidos con un puente de Wheatstone. La resistividad específica ρ expresada en ohmios/cm es calculada a partir de la fórmula

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$$

5 en la cual:

R es la resistencia de la columna de negro medida en ohmios;

S es la sección de la columna en cm^2 ;

l es la longitud de la columna en cm.

10 El negro de acetileno según el invento posee una resistividad eléctrica comprendida entre 0,4 y 0,7 ohmios/cm. Las características relativas a las propiedades adsorbentes son controladas habitualmente en el caso de un negro de acetileno por el ensayo que consiste en:

- 15
- pesar 5 gramos de negro hecho pasar previamente por un tamiz cuyas aberturas de mallas son de 0,074 mm;
 - mojar este negro con agua acetónica al 3%;
 - filtrar la pasta sobre un embudo Büchner bajo un vacío de 200 mm de agua, y luego filtrar con succión la

20

 - torta formada durante 20 minutos.
 - medir el peso de agua acetónica al 3% absorbida por los 5 g de negro.

25 El peso de agua adsorbida, denominado "índice de filtro" caracteriza las propiedades adsorbentes

de un negro de acetileno.

El índice de filtro del negro de acetileno obtenido por el procedimiento según el invento es por lo menos de 80: los negros de acetileno del comercio
5 tienen un índice de filtro del orden de 60. El negro de acetileno según el invento posee por lo tanto propiedades adsorbentes muy superiores a las de los negros de acetileno ya conocidos.

Se pueden apreciar también las propiedades
10 adsorbentes de los negros mediante la medición de su superficie específica. La superficie específica de un negro de acetileno del comercio es del orden de 55 a 70 m²/g; la del negro obtenido según el procedimiento del invento está comprendida entre 85 y 115 m²/g. El
15 contenido de carbono del negro de acetileno del invento es del orden de 99,8%, los contenidos de hidrógeno y de oxígeno son muy pequeños; por ejemplo, el contenido de H₂ es del orden de 0,05%.

El tiempo muy corto de formación del negro
20 hace imposible la formación de enlaces C-CO, que disminuirían la conductividad eléctrica; el negro según el invento presenta una forma cristalina lineal.

El procedimiento según el invento permite
25 además obtener un negro de acetileno más fino que los negros del comercio; las dimensiones de partículas del

producto según el invento están comprendidas entre 150 y 200 Å, mientras que las dimensiones de los negros conductores del comercio son de 250 a 300 Å.

5 El invento será ilustrado con mayor detalle por los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

En este ejemplo se realiza la combustión controlada según el invento de benceno previamente ca-
lentado utilizando la instalación representada esquemá-
ticamente en la figura 2, estando provisto el horno
10 de un quemador representado en la figura 3. El benceno
previamente calentado a 470°C en el precalentador (4)
es introducido en el canal interno cilíndrico (20) del
quemador (2) a razón de 100 kg/hora. Luego se envía pro-
gresivamente a la zona anular (19) del quemador oxígeno
15 no calentado previamente en un caudal de 50 Nm³/hora.
Seguidamente se interrumpe la alimentación del quemador
de precalentamiento.

La temperatura medida en (16) se estabiliza
20 en 350°C. La depresión creada en el horno (1) por el
ventilador (3) es de 200 mm de agua.

Al cabo de 2 horas de funcionamiento se han
recogido 77 kg de negro, con un consumo de 200 kg de
benceno, o sea 2,6 kg de benceno por kg de negro.

25 La resistividad específica y el índice de fil

tro de este negro están indicados en la Tabla 1. En esta tabla se han indicado igualmente, a título comparativo, los análisis efectuados con negros de acetileno del comercio.

5

Ejemplo 2

Se utiliza el mismo dispositivo que en el Ejemplo 1. Se introducen 100 kg/hora de benceno previamente calentado a 470°C y 47 Nm³/hora de oxígeno previamente calentado a 320°C. La temperatura en (16) se estabiliza en 320°C.

10

Se obtienen 90 kg de negro con 215 kg de benceno, o sea 2,4 kg de benceno por kg de negro.

Ejemplo 3

Se utiliza la misma instalación que en los ejemplos precedentes. Se introducen 70 kg/hora de etileno previamente calentado a 400°C y 41 Nm³/hora de oxígeno previamente calentado a 320°C. La temperatura en (16) se estabiliza en 400°C.

15

Se obtienen 25 kg de negro con 110 kg de etileno, lo cual corresponde a un consumo de 4,4 kg de etileno para obtener 1 kg de negro.

20

El índice de filtro y la resistividad específica se indican en la Tabla 1.

25

TABLA 1

Origen del negro	Resistividad específica ohmios/cm.	Indice de filtro
5 Ejemplo 1	0,460	85
Ejemplo 2	0,550	82
Ejemplo 3	0,625	83
10 "Negro de acetileno Y" vendido por la Sociedad Produits Chimiques Ugine Kuhlmann.	0,670	61
Negro de acetileno patrón de la Sociedad Schawinigan (Canadá)	0,595	63

Los resultados consignados en la Tabla 1 muestran que el negro obtenido según el procedimiento del invento posee una resistividad específica del mismo orden de magnitud que la de los negros de acetileno disponibles en el comercio, pero posee un índice de filtro superior en al menos 15 unidades.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 15 de Mayo de 1973, bajo el Nº 73 17. 581, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

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:

10

1ª.- Un dispositivo para la fabricación de un negro de acetileno, caracterizado porque comprende un horno vertical, medios para introducir el hidrocarburo en la parte superior de dicho horno, medios para introducir el oxígeno en una zona inmediatamente adyacente a la de la introducción del hidrocarburo, medios para crear una depresión en el interior del horno, siendo recuperado el negro de carbono formado en la parte inferior de dicho horno.

15

20

2ª.- Dispositivo según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los medios para introducir el hidro-

15.10.74

carburo y el oxígeno están constituidos por un quemador que comprende un tubo axial (18) en el cual se introduce el hidrocarburo, rodeado por una zona anular (19) que sirve para la introducción del oxígeno.

5

3ª.- Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª u 2ª, caracterizado porque el quemador está prolongado en el interior del horno por una zona axial de altura limitada, de diámetro inferior al del horno, siendo el volumen de esta zona tal que el tiempo de permanencia de los reactivos es inferior al umbral de formación del negro.

10

4ª.- Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 2ª ó 3ª, caracterizado porque el tubo axial comprende un canal interno cilíndrico (20) y una superficie externa (21) que termina en una parte cónica (22), estando unida esta última con la zona axial, la cual comprende dos zonas, una primera zona cónica (24) y una segunda zona terminal cilíndrica (25).

15

20

5ª.- Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, caracterizado porque comprende, además de los precalentadores para el hidrocarburo y el oxígeno, un triturador de negro y ciclones de separación.

25

6ª.- Un dispositivo para la fabricación de un negro de acetileno.

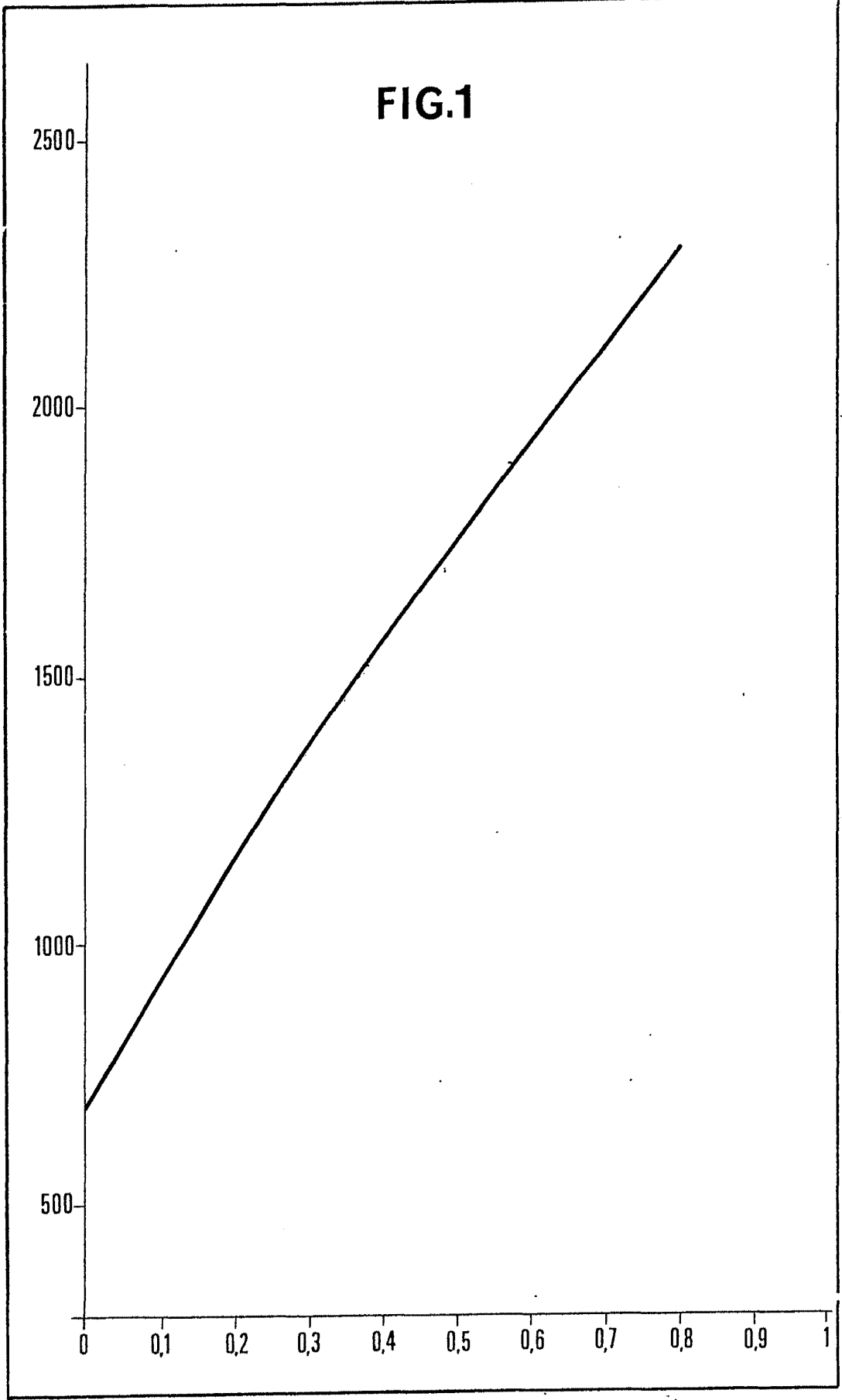
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y
5 para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

22 OCT. 1974
P.A.

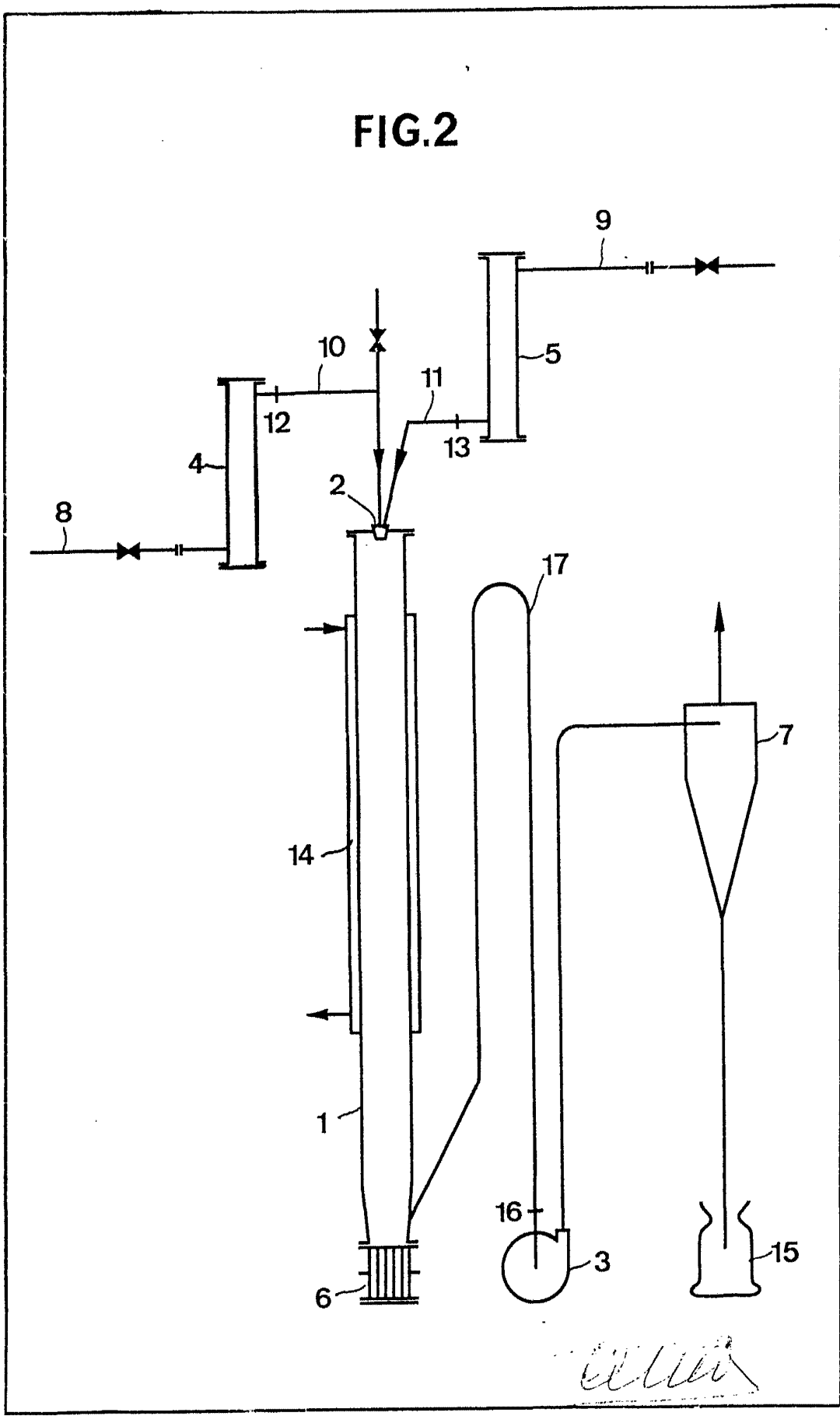
Alberto de Ezkurru
Por Escrib.



Handwritten signature

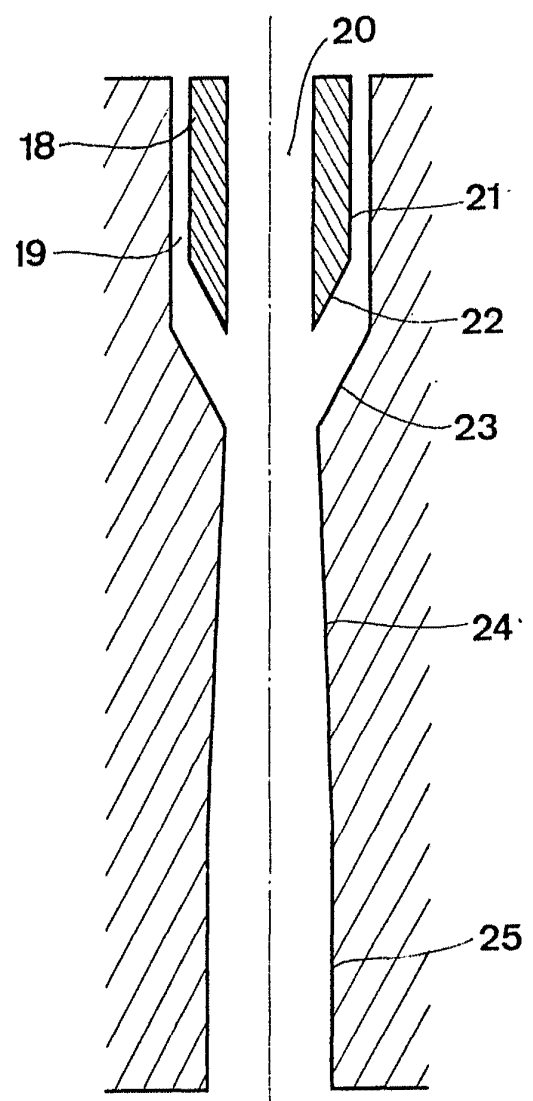
51987

FIG.2



010801

FIG.3



Handwritten signature