

445.360
20-2-76



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(1) N.º DE PATENTE (2) FECHA DE DEPÓSITO	(3) FECHA	(4) PAÍS
7147/75	20 de febrero de 1.975	Inglaterra

(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISION
C08J	

(7) TITULO DE LA INVENCIÓN

Perfeccionamientos en la fabricación de artículos compuestos de material plástico.

(8) SOLICITANTE

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED., entidad inglesa.

(9) DIRECCIÓN DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1.,
Inglaterra.

(10) REPRESENTANTE

BRIAN JOHN BIRCHER.

(11) ABOGADO

(12) ABOGADO

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

Esta invención se relaciona con perfeccionamientos en la fabricación de artículos compuestos que contienen materiales plásticos.

5 La utilidad de materiales plásticos para diversas finalidades, ya es bien conocida. En particular se conoce el empleo de materiales plásticos para la fabricación de componentes estructurales útiles en construcción, unidades de transporte y mobiliario.

10 Una desventaja asociada con la mayoría de los materiales plásticos es su combustibilidad que surge de su estructura química original. Esto puede ser particularmente importante en el caso de plásticos espumados en donde la propagación del fuego se ve facilitada por la estructura física de la espuma. Se han llevado a cabo diversas propuestas para
15 incrementar la resistencia al fuego de materiales plásticos que incluyen incorporar en los mismos ciertos agentes químicos descritos frecuentemente como ignífugos. Dichos agentes incluyen compuestos inorgánicos tales como óxido de antimonio y en especial compuestos orgánicos que contienen
20 átomos de halógeno y/o fósforo. El empleo de éstos agentes mejora grandemente la ignifugacidad de artículos plásticos pero, frecuentemente, tiene el efecto indeseable de incrementar, en lugar de reducir, la cantidad de humo generado del artículo en un fuego real. Esto es importante cuando los artículos plásticos han de utilizarse como elementos de construcción, debido al efecto grave que puede tener los humos densos y nocivos, generados durante el fuego, sobre personas cercanas al mismo, y a causa de perturbar las operaciones de rescate.

30 Se ha encontrado ahora que el humo desprendido

a la atmósfera circundante a partir de un material plástico, durante su combustión, se puede suprimir en un grado notable bloqueando las salidas potenciales de humo con una masa de fibras refractarias, policristalinas, de óxidos metálicos.

5 Por lo tanto, y según la presente invención, se proporciona un artículo compuesto que contiene un material plástico y que posee una emisión reducida de humo bajo condiciones de pirólisis del material plástico, que comprende un cuerpo de material plástico y, como barrera de humo, una
10 masa de fibras refractarias, policristalinas, de óxidos metálicos, situadas en cada salida potencial del humo.

 Como ejemplos de fibras refractarias, policristalinas, de óxidos metálicos, que se pueden emplear en los artículos compuestos de la invención, se pueden mencionar
15 fibras policristalinas de alúmina, alúmina/sílice y zirconia. Si se desea, se pueden usar mezclas de diferentes fibras refractarias policristalinas de óxidos metálicos.

 En general, y cualquiera que sea la fibra utilizada, el diámetro medio y distribución de diámetros de las
20 fibras son características importantes a la hora de proporcionar las propiedades en masa deseadas de la masa de fibras. Las fibras que tienen diámetros finos y distribuciones de diámetros relativamente estrechas, son más adecuadas para suprimir el desprendimiento de humo. Un diámetro medio de
25 las fibras de 0,5 a 5 micras es el preferido y una distribución de diámetros que asegura que la masa fibrosa contenga no más del 30 % en número de fibras de diámetro superior a 5 micras, se prefiere en especial. Igualmente, se ha encontrado que la libertad relativa de material de naturaleza
30 no fibrosa, por ejemplo en una cantidad inferior al 1 % en

5 peso, es una propiedad deseable de las fibras para utilizar-
se en la invención. Por lo tanto, se prefieren especialmente
las fibras de alúmina o zirconio preparadas como se describe
en la patente británica nº 1.360.197 y en la solicitud bri-
tánica copendiente nº 12.088/72, ya que mediante los métodos
allí descritos se pueden obtener fácilmente fibras que tienen
las propiedades deseables antes citadas. En adición, las fi-
bras policristalinas preparadas por los métodos descritos en
la patente británica 1.360.197 pueden tener una estructura
10 microporosa que se cree es de utilidad en la supresión del
humo.

15 La fibra refractaria policristalina de óxido me-
tálico tiene convenientemente la forma conocida en la téc-
nica de manto fibroso pero puede ser adecuadas, para ciertas
aplicaciones, otras formas tales como lana, hilo, cuerda, pa-
pel u otras formas textiles. Si se desea, se pueden incluir
otros materiales fibrosos, especialmente materiales fibrosos
inorgánicos, en proporciones menores con la fibra policris-
talina de óxido metálico.

20 Los materiales plásticos que pueden ser usados
en la construcción de los artículos de la invención incluyen
particularmente materiales plásticos espumados de los diver-
sos tipos que ya han sido descritos en la técnica anterior.
Ejemplos de tales materiales incluyen poliuretano, poliisocia-
25 nurato, poliolefina, poliestireno, fenol-formaldehido, epo-
xi y otras espumas poliméricas. Cuando la estructura poli-
mérica lo permita, las espumas pueden ser de naturaleza rí-
gida, semirígida o flexible, aunque la invención encuentra
una utilidad superior cuando los plásticos espumados son
30 del tipo rígido utilizados en los elementos constructivos.

Cuando se desea, el material plástico puede contener aditivos ignífugos convencionales, por ejemplo tris(halogenoalquil)fosfatos.

5 Constituye una característica de la invención el que una masa de fibras refractarias policristalinas de óxidos metálicos esté presente como una barrera de humo en cada salida potencial de humo. El grado y naturaleza de las salidas potenciales de humo para un cuerpo determinado de material plástico, dependerán de su forma y de su relación espacial con respecto a otros materiales, pero se puede determinar
10 fácilmente por cualquier persona experta en la técnica. En general, es aconsejable que el cuerpo del material plástico tenga una capa de fibras refractarias policristalinas de óxido metálico, especialmente fibras de alúmina o zirconia, cubriendo cada superficie a partir de la cual se puede emitir humo, es decir cada superficie expuesta y cada superficie que puede llegar a estar expuesta al fuego durante la combustión, rotura o distorsión de algun otro material.

15 En ciertos casos, por ejemplo cuando el cuerpo de material plástico no tiene otras caras protectoras, puede ser necesario envolverlo totalmente en una capa de las fibras. En otros casos, por ejemplo cuando algunas superficies del material plástico están protegidas mediante materiales incombustibles e impermeables, tales como caras metálicas, solamente puede ser necesario el recubrir las superficies
20 menores del material plástico por la masa de fibras refractarias policristalinas de óxido metálico. Aún, y en otros casos, cuando un material plástico está incluido prácticamente de modo completo por uno o más materiales incombustibles en forma laminar u en otra forma; puede ser necesario solo
25
30

5 sellar cualquier resquicio o resquicio potencial entre los cita
dos materiales. De este modo, en el caso de un panel cuyo nú-
cleo es de espuma y que dispone de caras metálicas, puede
ser necesario solamente cubrir cualquier espuma expuesta en
los bordes del panel o, si se incluyen tiras de borde de al-
gún material incombustible, insertar las fibras de modo tal
que sellen cualquier resquicio o resquicio potencial entre las
caras y las tiras de reborde. Alternativamente, las fibras se
pueden utilizar para sellar resquicios entre paneles adya-
centes.

10
15 Cuando el material plástico está incluido, en un
grado sustancial, en la masa de fibras refractarias poli-
cristalinas de óxido metálico, puede evitarse, en ciertos ca-
sos, el que alcance su temperatura de combustión, y, de éste
modo, la invención puede proporcionar artículos compuestos
que tienen una ignifugacidad mucho más mejorada en compara-
ción con el material plástico sin proteger. En tales casos,
solamente es en los fuegos severos en donde el material plás-
tico puede arder sin llama o quemarse, siendo entonces cuando
20 las propiedades supresoras del humo de las fibras llegan a
ser importantes. En otros casos, la cantidad de fibra utili-
zada puede ser demasiado pequeña para que tenga un efecto igni-
fugo significativo siendo su función entonces, prediminan-
temente, de barrera de humo.

25 El espesor más adecuado de la masa de fibras re-
fractarias policristalinas de óxidos metálicos, depende en
cierto grado de la forma en la cual se utilicen las fibras
y de la densidad de dicha forma, pero generalmente los espe-
sores útiles son de 1 mm a 5 cm de espesor sin comprimir.
30 La masa de fibras se puede utilizar en forma sin comprimir o

en una forma en donde esté comprimida por materiales adyacentes, es decir otros componentes de la estructura compuesta de la cual forma parte. La resiliencia de las fibras permite que la forma comprimida se expanda y ocupe cualquier vacío que se produce en el artículo compuesto a causa de la combustión, rotura o distorsión de uno o más de los componentes y, de este modo, la masa de fibras continua haciendo la función de barrera de humo durante más tiempo que en otro caso.

En la fabricación de los artículos compuestos de la invención, el material plástico se puede combinar con la masa de fibras de cualquier modo conveniente haciendo uso, especialmente, de técnicas conocidas. Hablando en términos generales, son empleables dos técnicas de fabricación generales. Según el primer método, el cuerpo ya formado de material plástico se combina con la masa de fibras y con cualquier otro material necesario, para formar un artículo que tiene la construcción deseada. Según el segundo método, el cuerpo de material plástico se forma in situ. De este modo, por ejemplo, puede formarse un cuerpo de espuma de poliuretano adyacente a una capa de las fibras mediante aplicación de una mezcla de reacción formadora de espuma de poliuretano a una estructura preformada que comprende la masa de fibras y cualquier otro material necesario de construcción.

Los artículos de la invención encuentran utilidad en diversas situaciones en donde existe el peligro de fuego, pero especialmente como elementos de construcción en edificios, vehículos de transporte y mobiliario. Sorprendentemente, se ha encontrado que los artículos de la invención son superiores en relación con la supresión de humo a los artículos similares en los cuales la masa de fibras refrac-

5 tarias policristalinas de óxido metálico se reemplaza por una mesa de otras fibras inorgánicas, tal como fibra de vidrio. Por otra parte, y además de suprimir el desprendimiento de humo, dicha masa de fibras tiene el efecto extremadamente deseable de reducir el contenido en materiales tóxicos de muchos de los gases y vapores que se desprenden de la pirólisis de materiales plásticos.

10 Artículos compuestos particularmente valiosos según la invención, son los paneles o laminados en los cuales un cuerpo de espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato se encuentra emparedado entre dos caras incombustibles e impermeables, por ejemplo metálicas, especialmente láminas de acero, con una masa de fibras refractarias policristalinas de óxido metálico, especialmente fibras de 15 alúmina o zirconia, situadas en cada salida potencial de humo.

Al objeto de describir de un modo más claro la invención, se ofrecen ejemplos de la misma en los dibujos adjuntos, en los cuales:

20 Las figuras 1-5 y 7 son vistas en sección transversal de paneles laminados con núcleo de espuma, contruidos según la invención.

La figura 6 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea A-A de la figura 5.

25 La figura 8 es una vista en sección transversal de una espuma plástica protegida según la invención.

30 Con referencia a la figura 1, un panel con núcleo de espuma comprende dos láminas de superficie metálicas 1 y 2 separadas entre sí por medio de separadores de asbestos 3 y 4 y conteniendo una plancha de espuma plástica

rígida 5, estando totalmente encerrada la espuma por medio de dos mantos 6 y 7 fabricados a partir de fibras refractarias policristalinas de óxido metálico.

5 En la construcción mostrada en la figura 2, el manto 7 de la figura 1 se omite, de modo que la espuma 5 solamente está parcialmente cubierta por las fibras refractarias policristalinas de óxido metálico.

10 En la figura 3, las láminas superficiales 1 y 2 están unidas a separadores de madera blanda 3 y 4 por medio de tornillos (no mostrados) y contienen una plancha de espuma rígida plástica 5 y una sola capa de fibras policristalinas de óxido metálico 6.

15 La construcción mostrada en la figura 4 es similar a la de la figura 3, con la adición de una segunda capa 7 de fibras.

En la figura 5, la masa de fibras policristalinas de óxido metálico tiene la forma de una empaquetadura 10, cuya forma se muestra en la figura 6.

20 En la figura 7, está también presente una segunda empaquetadura 11.

25 La figura 8 muestra una espuma plástica flexible 12 incluida entre dos capas de fibras refractarias policristalinas de óxido metálico 13 y 14 a las cuales se ha aplicado un material de sellado 15, de modo que la espuma está totalmente envuelta.

La invención se ilustra también por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

30 Se construye un panel laminado como el mostrado en la figura 1, estando totalmente incluido un bloque de

16,5 g de espuma rígida de poliisocianurato de dimensiones 17,8 cm x 17,8 cm x 2,5 cm, en un manto de fibra de alúmina "Saffil" de 9,5 mm (espesor sin comprimir) de densidad 0,024 g/cm³ entre dos placas de acero dulce 18 SWG. La espuma se piroliza bajo las condiciones de temperatura/tiempo de BS 476:Parte 8 (método y criterios de ensayos para la resistencia al fuego de elementos de construcción) sobre un quemador de panel radiante Schwank de area radiante 17,8 cm x 12,7 cm, aplicándose calor a la lámina metálica 2 del panel. No se desprende humo alguno del manel hasta 850°C durante 30 minutos, tras lo cual se termina el ensayo. El peso de espuma chamuscada que permanece es de 5,8 g (35 % del peso original). La palabra "Saffil" es una marca registrada.

Se lleva a cabo el mismo ensayo sobre un panel similar del cual se ha omitido el manto de fibra de alúmina. Se emite continuamente humo durante el ciclo de pirólisis, permaneciendo como ascuas el 42,5 % del peso original de la espuma.

Se efectúa también el mismo ensayo sobre un panel similar en el cual se ha incluido totalmente un bloque de 19,5 g de espuma rígida de isocianurato en un manto de fibra de vidrio de 1,25 cm (espesor sin comprimir) de densidad 0,016 g/cm³. Se observa un elevado nivel de desprendimiento de humo, dejando un residuo chamuscado de 9 g (46 %).

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con un panel con superficie de acero construido como se muestra en la figura 2, estando parcialmente incluido la espuma de isocianurato (18 g) en un manto de fibra de alú-

mina "Saffil" (5 g) y aplicándose calor a la lámina metálica 2. No existe desprendimiento de humo y el residuo chamuscado es de 7,5 g (41,7 %).

EJEMPLO 3

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 1, estando la espuma (19,6 g) totalmente incluida en 3 g de un manto de alúmina "Saffil" de 3,1 mm de espesor sin comprimir. No se desprende humo y el residuo chamuscado es de 7,3 g (37%).

EJEMPLO 4

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 1 utilizando en lugar de la espuma rígida de poliisocianurato una sección de espuma rígida de poliuretano (13,2 g) totalmente incluida en 15,3 g de un manto de alúmina "Saffil" de 9,5 mm de espesor sin comprimir. No se desprende humo durante 15 minutos de calentamiento, tras lo cual se termina el ensayo. El peso de residuo chamuscado que permanece es de 0,1 g (0,75%). Los materiales alquitranosos y otros productos de descomposición retenidos en el "Saffil", asciende a 4,2 g (30%).

EJEMPLO 5

20 Se repite el procedimiento del ejemplo 4 con un panel con superficie de acero construido del modo indicado en la figura 1, estando incluida la espuma rígida de poliuretano (13,5 g) en 25,5 g de un manto de mezcla fibrosa de alúmina "Saffil"/alumino-silicato "Rocksil" (relación 75:25) de 6 mm de espesor sin comprimir, y aplicándose calor a la lámina metálica 2. No existe desprendimiento de humo y el residuo chamuscado que permanece es de 0,1 g (0,75%).

La palabra "Rocksil" es una marca registrada.

EJEMPLO 6

30 Se repite el procedimiento del ejemplo 1 con un

panel con superficies de acero construido del modo indicado en la figura 1, utilizando en lugar de la espuma rígida de poliisocianurato una sección de espuma de poliestireno expandido que está totalmente incluida en un manto de alúmina "Saffil" de 9,5 mm de espesor sin comprimir. No se desprende humo durante 20 minutos de calentamiento, después de cuyo tiempo se da por terminado el ensayo. Se observa una cantidad negligible de residuo chamuscado de plástico.

EJEMPLO 7

Se construye en la forma ilustrada en la figura 3, un panel laminado de dimensiones externas 45 x 45 x 5 cm, siendo espumada la espuma de poliisocianurato de densidad 40,8 kg/m³ dentro de la estructura compuesta mediante una técnica de inyección en prensa, incorporándose en la estructura, antes del espumado, un manto fibroso de alúmina de densidad 0,024 g/cm³ y de espesor comprimido 1,5 mm.

El artículo compuesto de espuma se somete a pirólisis bajo las condiciones del ensayo BS 476, parte 8, descrito en el ejemplo 1, en un quemador de área radiante 43 x 43 cm, aplicándose calor a la lámina metálica 1 (adyacente al manto fibroso del panel. Se desprende muy poco humo durante todo el periodo del ensayo.

Un experimento de control realizado con un panel fabricado de modo idéntico pero omitiendo el manto de alúmina, da lugar al desprendimiento de cantidades abundantes de humo de las interfases espaciales de cara metálica-madera 1,8 y 1,9, siendo selladas las correspondientes interfases no calentadas 2,8 y 2,9 mediante material de espuma no pirolizado.

EJEMPLO 8

Se repite el procedimiento del ejemplo 7, cons-

truyéndose un panel con superficies de acero como se indica en la figura 3 e incorporando una intercapa de papel 6, de densidad de área 250 g/m^2 y un espesor de 1 mm, que ha sido fabricado a partir de una mezcla de alúmina 'Saffil' y fibras de rayón en una relación de 95:5 mediante las técnicas convencionales de fabricación de papel.

Durante la pirólisis se determina una medida del desprendimiento de humo observando el oscurecimiento de luz a partir de una fuente convencional que cae sobre una fotocélula. En éste caso, el oscurecimiento máximo presentado es de 7,5 %.

En un ensayo similar realizado en ausencia de la intercapa fibrosa, el oscurecimiento máximo medido es de 86,5 %.

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento del ejemplo 8 construyéndose un panel con superficies de acero como se muestra en la figura 4. En éste caso, el panel contiene dos intercapas de papel (6 y 7) que tienen la composición dada en el ejemplo 8.

Durante la pirólisis no se observa desprendimiento visible de humo del artículo compuesto, en un periodo de 20 minutos de ensayo.

EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento del ejemplo 7, construyéndose un panel como se ilustra en la figura 5 e incorporando una empaquetadura de papel, de dimensión externa $45 \times 45 \text{ cm}$, ancho 7,5 cm, espesor sin comprimir 1 mm y densidad de área 100 g/m^2 , producido mediante las técnicas convencionales de fabricación de papel a partir de una mezcla de alúmina "Saffil" y fibras de nylon en una relación de 90:10

partes en peso.

El humo desprendido tras someter este panel a una fuente de calor radiante (BS 476 Parte 8) da lugar a un oscurecimiento del 17 % de la fuente de luz standard
5 [(86,5 % para el panel de control) véase ejemplo 87.

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento del ejemplo 10, construyéndose el panel como se ilustra en la figura 7. En éste caso, el panel contiene dos empaquetaduras de papel (10
10 y 11) que tienen la composición y dimensiones dadas en el ejemplo 10.

No se observa desprendimiento visible de humo del panel bajo condiciones de pirólisis, en un periodo de 40 minutos.

EJEMPLO 12

Una sección de espuma flexible de poliuretano (8,3 g) se empareda entre dos capas de fibra de alúmina "Saffil" (11,6 g) teniendo cada capa una dimensión de 20 x 20 cm y un espesor sin comprimir de 0,95 cm, cuyos bordes se
20 sellan entre sí con una solución de silicato sódico que se ha dejado secar bajo una compresión ligera. La estructura es como la mostrada en la figura 8.

El emparedado se coloca sobre un panel radiante que comprende el quemador descrito en el ejemplo 1 con
25 una lámina metálica única descansando sobre la superficie superior. El ensayo es de 10 minutos de duración, durante cuyo tiempo se observa una traza de humos blancos desprendidos, poniéndose al rojo la superficie metálica sobre la cual descansa el emparedado. Después de enfriar, la envoltura de fi-
30 fra "Saffil" contiene muy poco residuo chamuscado.

Una muestra de control tratada similarmente en ausencia de la fibra "Saffil" funde, se quema con llamas y desprende grandes cantidades de humo, después de solamente 30 segundos.

5

EJEMPLO 13

Se repite el procedimiento del ejemplo 4 excepto que la envoltura de fibra de alúmina "Saffil" (10,3 g "Saffil") contiene una sección de espuma rígida de fenol-formaldehído (13,2 g). La muestra se calienta sobre un panel radiante durante un total de 15 minutos, durante cuyo tiempo los gases desprendidos son recogidos y burbujeados a una velocidad de 1 litro por minuto a través de 25 cm³ de tolueno. La solución resultante se analiza con respecto a los fenoles libres por valoración con una solución de hidróxido de tetraetil-amonio. Los resultados obtenidos demuestran que los gases recogidos contienen 5,5 partes por millón de fenoles libres.

10

15

El peso de residuo chamuscado que permanece después del ensayo, es de 5,6 g.

20

En un experimento similar efectuado en ausencia de la fibra "Saffil", los gases recogidos contienen 9 ppm de fenoles libres valorables.

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Perfeccionamientos en la fabricación de artículos compuestos de material plástico, del tipo que tienen

30

5 una emisión de humo reducida bajo condiciones de pirólisis del material plástico, caracterizados porque sobre un cuerpo de material plástico se incorpora, como barrera de humo, una masa de fibras de óxido metálico, refractarias y policristalinas, en cada salida potencial de humo.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las fibras refractarias, policristalinas de óxido metálico, son fibras de alúmina, alúmina/sílice o zirconia.

10 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el cuerpo de material plástico tiene una capa de fibras de alúmina o zirconia que cubre cada superficie de la cual se puede emitir humo.


15 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el cuerpo de material plástico está completamente envuelto por la capa de fibras.

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, ó 4, caracterizados porque la capa de fibras se encuentra en forma comprimida.

20 6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 3 - 5, caracterizados porque el material plástico es un material plástico espumado.

25 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el material plástico es una espuma de poliuretano.

30 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque un cuerpo de espuma de poliuretano o poliisocianurato rígida se empareda entre dos caras incombustibles e impermeables, situándose una masa de fibras refractarias y policristalinas de óxido metálico en cada



salida potencial de humo.

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque las caras son de metal.

5 10.- Perfeccionamientos en la fabricación de artículos compuestos de material plástico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

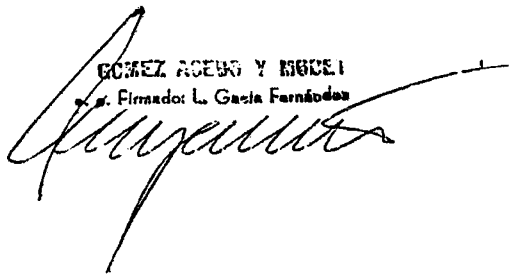
28 Mayo 1976

10

Madrid,
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GÓMEZ ACEBO Y BOCAL

g. Firmado: L. Gasia Fernández



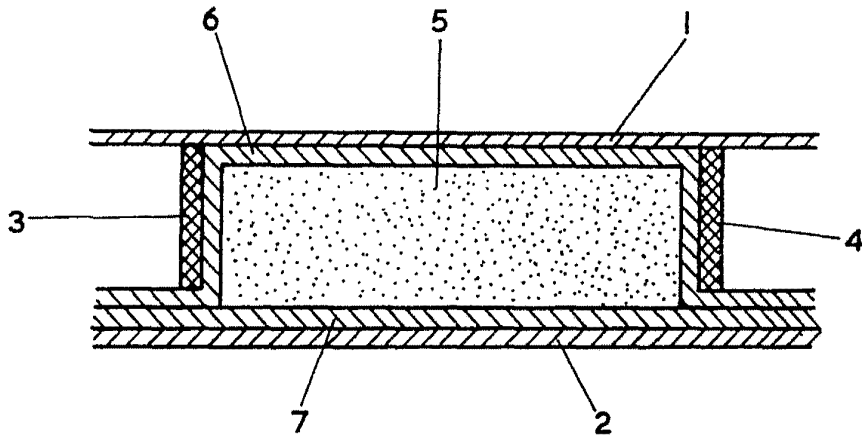


FIG. 1.

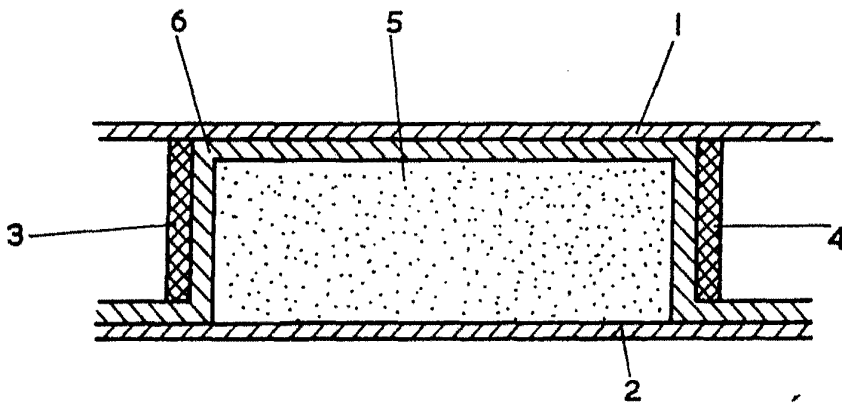


FIG. 2.

28 JUN 1976

[Handwritten signature]

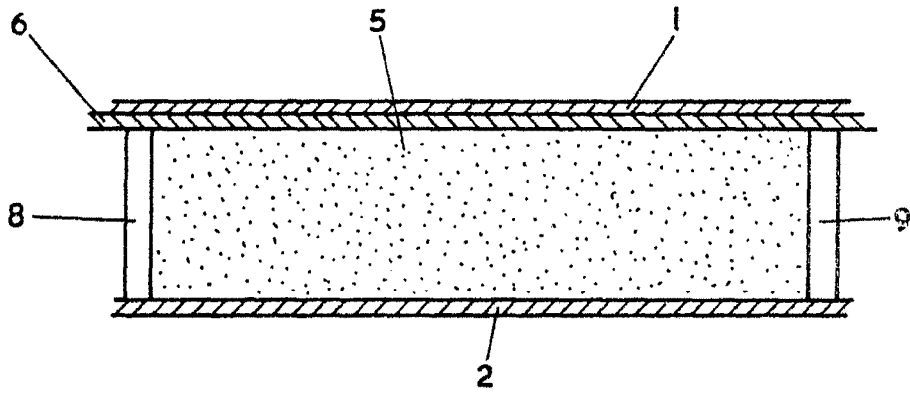


FIG. 3.

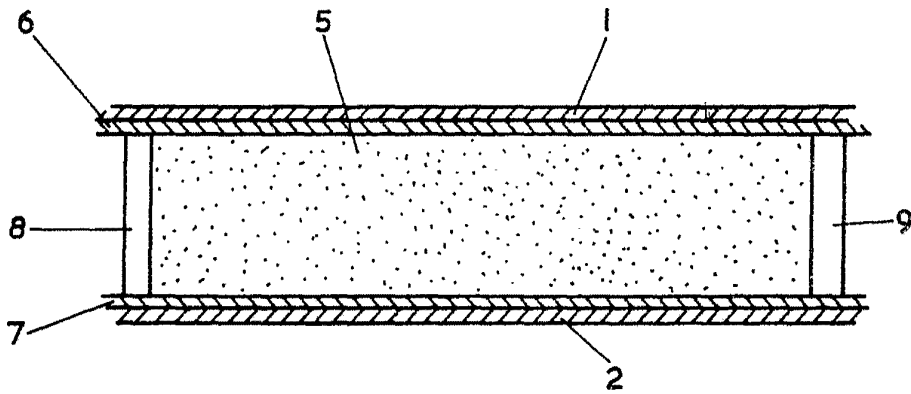


FIG. 4.

1976

[Handwritten signature]

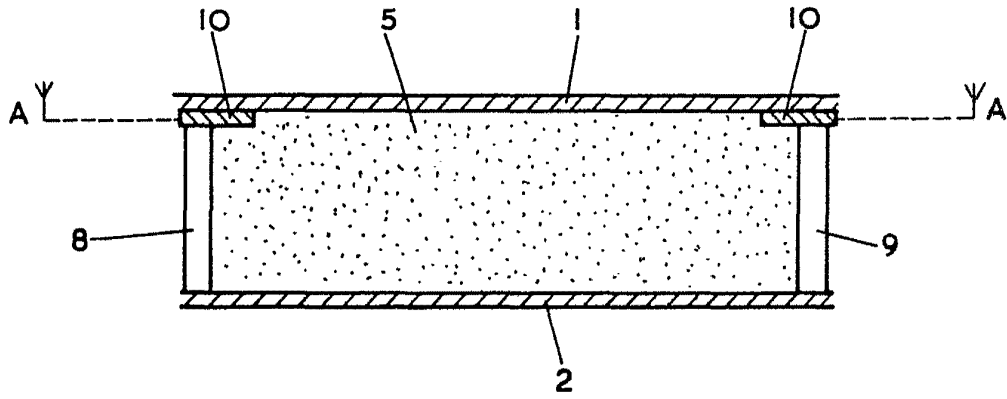


FIG. 5.

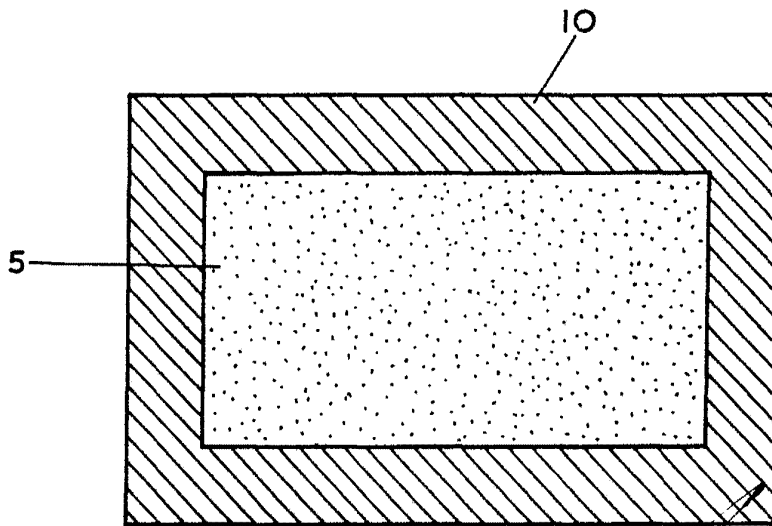


FIG. 6.

25 JUN 1976

[Handwritten signature]

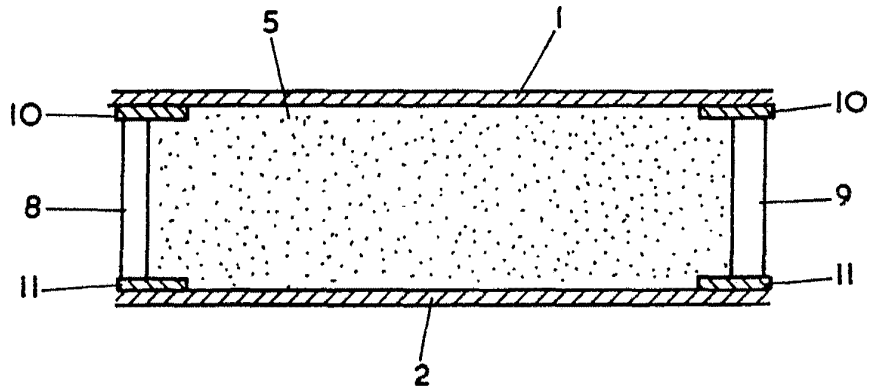


FIG. 7.

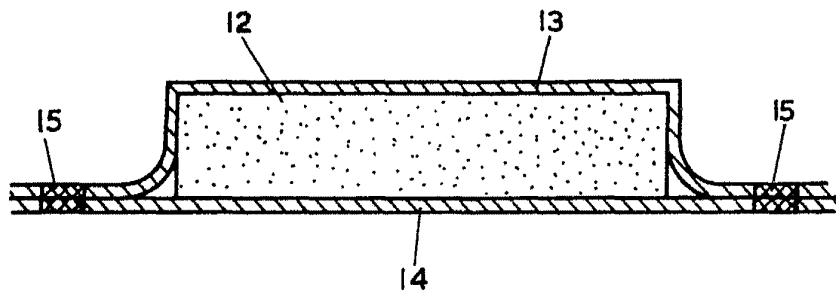


FIG. 8.

Madrid 29 JUN 1973

[Handwritten signature]