

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

- 5 MAYO 1978

10 ES

11

21

22

NUMERO

462.506

FECHA DE PRESENTACION

21.9.77

10 A1

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
75857	22.9.76	Luxemburgo
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE 1-CLORO-1,1-DIFLUOROETANO"		
71 SOLICITANTE (S)		
SOLVAY & CIE		(S.76/39)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica		
72 INVENTOR (ES)		
René Walraevens, James Franklin y Jean-Marie Yernaux		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 66.567)

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de 1-cloro-1,1-difluoroetano a partir de cloruro de vinilideno por reacción con fluoruro de hidrógeno, eventualmente en presencia de un catalizador.

5 El 1-cloro-1,1-difluoroetano es un producto intermedio en la síntesis de fluoruro de vinilideno, que a su vez se emplea para fabricar polímeros.

10 Los procedimientos conocidos de fluoración de cloruro de vinilideno por medio de fluoruro de hidrógeno no han permitido hasta ahora obtener rendimientos elevados de 1-cloro-1,1-difluoroetano. En efecto, en condiciones suaves, no se puede obtener más que el producto de adición, o sea 1,1-dicloro-1-fluoroetano. Por otro lado, cuando se emplean catalizadores muy activos, proporciones molares elevadas de fluoruro de hidrógeno:cloruro de vinilideno, 15 temperaturas elevadas, o simultáneamente varias de estas condiciones, se obtienen productos no deseados, tales como 1,1,1-trifluoroetano, así como muchos oligómeros.

20 Para favorecer la formación del 1-cloro-1,1-difluoroetano se ha propuesto, en la solicitud de patente Japonesa 39086/72, presentada el 31.8.64, a nombre de Kureha Chemical Ind. Co., efectuar la reacción en presencia de tetracloruro de estaño, con proporciones molares de fluoruro de hidrógeno:cloruro de vinilideno superior a 4, 25 y a una temperatura superior a 60°C. Sin embargo, este procedimiento no permite evitar completamente la formación de subproductos indeseables. Así, durante este procedimiento, se observa una formación importante de 1,1,1-tri- 30 fluoruroetano, y ello a pesar de un grado muy bajo de fijación de fluoruro de hidrógeno.

La Solicitante ha encontrado ahora un procedimiento para fabricar 1-cloro-1,1-difluoroetano por hidrof fluoración de cloruro de vinilideno, que no presenta los inconvenientes citados anteriormente de los procedimientos conocidos.

La presente invención se refiere pues a un procedimiento para la fabricación de 1-cloro-1,1-difluoroetano por reacción de fluoruro de hidrógeno con cloruro de vinilideno, en el que se efectúa la reacción en un medio líquido que contiene 1,1-dicloro-1-fluoroetano.

La cantidad de moles de 1,1-dicloro-1-fluoroetano presente en el medio líquido es preferiblemente superior al 40% con respecto al número total de moles de compuestos orgánicos que participan en la reacción y están presentes en el medio líquido. Los mejores resultados se obtienen cuando esta cantidad es superior al 60%. Sin embargo, se observa ya un efecto beneficioso a partir del 20%. Por compuestos orgánicos que participan en la reacción se entienden el cloruro de vinilideno, el 1,1-dicloro-1-fluoroetano, el 1-cloro-1,1-difluoroetano, y todos los subproductos de la reacción.

El medio líquido contiene particularmente, además de 1,1-dicloro-1-fluoroetano, cloruro de vinilideno y los productos de reacción; también puede contener eventualmente uno o varios disolventes líquidos inertes en las condiciones de reacción, y que tengan un punto de ebullición superior al del 1-cloro-1,1-difluoroetano en las condiciones de presión de la reacción. El contenido de cloruro de vinilideno en el medio líquido no excede, preferiblemente, de 50% en moles con relación al número total de mo-

les de compuestos orgánicos que participan en la reacción y que están presentes en el medio. Los mejores resultados se obtienen cuando no excede del 30%. En efecto, cuando el contenido de cloruro de vinilideno es más elevado, se observa la formación de cantidades elevadas de oligómeros subproductos.

La cantidad de 1-cloro-1,1-difluoroetano en el medio líquido no excede, preferiblemente, de 50% en moles con relación al número total de moles de compuestos orgánicos que participan en la reacción y están presentes en el medio líquido. Los mejores resultados se obtienen cuando no excede del 30%. En efecto, cuando el contenido de 1-cloro-1,1-difluoroetano es más elevado, se observa la formación de productos intensamente fluorados indeseables.

El medio líquido contiene, además fluoruro de hidrógeno, así como eventualmente otros diversos aditivos y en particular catalizadores.

Como catalizador se puede emplear cualquier catalizador de hidrofluoración que favorezca la sustitución de un átomo de cloro por un átomo de flúor. Son convenientes los catalizadores que favorezcan simultáneamente la adición de fluoruro de hidrógeno a un enlace doble y la sustitución de un átomo de cloro por un átomo de flúor. Entre los catalizadores utilizables, se pueden citar los compuestos de elementos elegidos entre los elementos de los grupos IIIa y b, IVa y b, Va y b, VIa y b, VIIb y VIII de la Tabla periódica de los elementos, y más particularmente entre el lantano, boro, aluminio, galio, titanio, estaño, vanadio, bismuto, arsénico, antimonio, cromo, azufre, manganeso, hierro, cobalto y níquel. Los compuestos

de estaño son particularmente convenientes. Como compuestos se emplean preferiblemente los halogenuros, tales como los cloruros y los fluoruros, así como los óxidos y los oxihalogenuros, y preferiblemente los oxiclóruros y oxifluoruros. El tetracloruro de estaño se ha mostrado particularmente interesante.

El o los catalizadores se emplean habitualmente en proporción de 0,001 a 5, y preferiblemente de 0,01 a 2 moles por kg. de medio líquido.

Para mantener en el medio líquido un contenido suficiente de 1,1-dicloro-1-fluoroetano, un medio sencillo consiste en retirar continuamente 1-cloro-1,1-difluoroetano del medio de reacción, con el fin de que este último no se acumule en el reactor. La eliminación del 1-cloro-1,1-difluoroetano del medio líquido puede hacerse de diversos modos. Así, se puede separar continuamente una parte del medio líquido y someterlo a una separación de modo que se recoja por separado el 1-cloro-1,1-difluoroetano, y reciclar al reactor un líquido enriquecido en 1,1-dicloro-1-fluoroetano. Se puede también, según un modo de realización preferido de la invención, emplear una temperatura y una presión tales que el 1-cloro-1,1-difluoroetano se desprenda continuamente del medio líquido en forma gaseosa. En este último caso, se puede también separar simultáneamente una parte del medio líquido y someterlo a una separación tal como la indicada anteriormente.

La temperatura de reacción se selecciona en general entre 30 y 180°C, y preferiblemente entre 40 y 160°C. La presión de reacción se elige de modo que se mantenga el medio de reacción en forma líquida. Lo más fre-

cuentemente, está comprendida entre 2 y 80 kg/cm² y varía según la temperatura del medio de reacción. Si se desea separar continuamente una parte de la fase líquida, con el fin de separar el 1-cloro-1,1-difluoroetano, se emplean preferiblemente presiones elevadas, por ejemplo comprendidas entre 5 y 80 kg/cm². Por el contrario, si, según el modo de realización preferido de la invención, se desea retirar en forma gaseosa el 1-cloro-1,1-difluoroetano del medio de reacción, se emplean presiones más bajas, por ejemplo comprendidas entre 2 y 50 kg/cm². En este último caso se han mostrado ventajosas las presiones comprendidas entre 3 y 30 kg/cm².

Según el modo de realización preferido de la invención, la temperatura y la presión de reacción se eligen de modo que se asegure, por un lado, el mantenimiento del medio de reacción en fase líquida, y por otro lado se permita al 1-cloro-1,1-difluoroetano salir del medio de reacción en forma gaseosa, manteniendo al mismo tiempo el cloruro de vinilideno, el 1,1-dicloro-1-fluoroetano y el fluoruro de hidrógeno en forma líquida.

La proporción molar fluoruro de hidrógeno:cloruro de vinilideno se elige en general por encima de 1,5. Lo más frecuente es emplear proporciones molares comprendidas entre 1,5 y 4, y preferiblemente entre 1,75 y 3,7. Los caudales de introducción de los reactivos se regulan de modo que se mantengan las proporciones deseadas de los compuestos presentes en el medio líquido, y especialmente de modo que se evite la acumulación de cloruro de vinilideno en el medio líquido.

La reacción puede efectuarse en diferentes ti

5 -pos de reactores, conocidos por sí mismos. Así, se puede introducir en paralelo el fluoruro de hidrógeno y el cloruro de vinilideno en la parte inferior de un reactor vertical que contiene 1,1-dicloro-1-fluoroetano. Se puede también hacer circular en él el fluoruro de hidrógeno y el cloruro de vinilideno en contracorriente.

10 El reactor está hecho habitualmente de materiales resistentes a la presión y al fluoruro de hidrógeno. Se emplean en general reactores hechos de acero, acero inoxidable, níquel, cobre o una aleación que contiene cromo, cromo y níquel, níquel y cobre, o incluso molibdeno. Son convenientes las aleaciones tales como el MONEL, INCO
15 NEL Y HASTELLOY. Se pueden emplear igualmente reactores provistos de un revestimiento de un metal o aleación inerte, o recubiertos de una capa de una resina inerte en las condiciones de reacción, como por ejemplo fenoplastos o resinas fluoradas.

20 Los reactores están equipados, ventajosamente de dispositivos, conocidos por sí mismos, que permiten mejorar el contacto entre el fluoruro de hidrógeno y el reactivo. Así, se pueden disponer en el reactor agitadores, o incluso disponer dispositivos de introducción de los reactivos que permitan una dispersión eficaz de estos últimos en el seno del medio de reacción.

25 Uno de los reactivos, o los dos reactivos y/o el catalizador, pueden ser admitidos eventualmente en varios puntos separados del reactor. Así, una posibilidad interesante es proporcionar al reactor varios medios de introducción del cloruro de vinilideno.

30 La reacción puede efectuarse en un reactor

único o en varios reactores montados en serie. En este caso, se pueden prever diversos modos de introducción de los reactivos y del catalizador. Los dos reactivos pueden introducirse en un mismo reactor, repartiéndose el catalizador en todos los reactores. También se puede introducir al menos uno de los dos reactivos en cada uno de los reactores. Igualmente se pueden utilizar dos reactores alimentados respectivamente por cada uno de los reactivos, circulando en contracorriente las dos mezclas formadas en cada uno de los reactores.

Cuando el 1-cloro-1,1-difluoroetano se desprende del medio de reacción en forma gaseosa, se recoge una fase gaseosa que contiene, además de cloruro de hidrógeno, subproductos volátiles tales como 1,1,1-trifluoroetano, así como un poco de fluoruro de hidrógeno, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, cloruro de vinilideno, y eventualmente 1,1,1-tricloroetano subproducto de la reacción. Esta mezcla puede someterse a una o varias separaciones para recoger el 1-cloro-1,1-difluoroetano, producto de la reacción, mientras que el fluoruro de hidrógeno, el 1,1-dicloro-1-fluoroetano, el cloruro de vinilideno y el 1,1,1-tricloroetano eventual pueden recircularse al reactor.

Así, se puede someter la mezcla gaseosa que sale del reactor a una destilación fraccionada para separar el cloruro de hidrógeno de una mezcla que contiene fluoruro de hidrogeno y los compuestos orgánicos. Esta mezcla puede decantarse después, de modo que se separe el fluoruro de hidrógeno de la fase orgánica, sometiéndose esta última a varias destilaciones sucesivas que permitan recoger el 1-cloro-1,1-difluoroetano, producto de la reac

ción, y el 1,1-dicloro-1-fluoroetano, así como el cloruro de vinilideno, que se recicla al reactor al mismo tiempo que el fluoruro de hidrógeno no transformado.

5 Las figuras 1 y 2 del anexo representan esquemáticamente unos modos interesantes de realización del procedimiento según la presente invención.

10 Según el esquema de la figura 1, en un reactor 1 que contiene 1,1-dicloro-1-fluoroetano en fase líquida se introduce fluoruro de hidrógeno por la conducción 2 y cloruro de vinilideno por la conducción 3. Los gases que salen del reactor por la conducción 4 pasan a un condensador 7, del que se retira una fase líquida que se recicla por la conducción 6 al reactor 1, y una fase gaseosa por la conducción 5. La fase gaseosa que se retira por
15 5 contiene principalmente cloruro de hidrógeno, 1-cloro-1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano subproducto, e incluso eventualmente un poco de fluoruro de hidrógeno, 1,1-dicloro-1-fluoroetano y cloruro de vinilideno.

20 En el procedimiento representado en la figura 2, en un reactor 1 que contiene 1,1-dicloro-1-fluoroetano en fase líquida se introduce fluoruro de hidrógeno por la conducción 2, y cloruro de vinilideno por la conducción 3. Los gases que salen del reactor por la conducción 4 pasan a un condensador 7, del que se retira una fase líquida que se recircula por la conducción 6 al reactor 1, y una fase
25 gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, 1,1,1-trifluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano, y un poco de fluoruro de hidrógeno, 1,1-dicloro-1-fluoroetano y cloruro de vinilideno. Esta fase gaseosa se seca por la conducción 5 y se
30 envía a una zona de separación 9 de la que se retira, por

11, el cloruro de hidrógeno, 1,1,1-trifluoroetano y 1-cloro-1,1-difluoroetano, y por 10 una mezcla que contiene fluoruro de hidrógeno, cloruro de vinilideno y 1,1-dicloro-1-fluoroetano. La zona de separación 9 puede ser particularmente una zona de destilación. También puede sustituirse por un conjunto de dispositivos de separación que comprende, por ejemplo, columnas de destilación, depuradores y decantadores dispuestos de modo que se divida la mezcla gaseosa en todos sus constituyentes.

El procedimiento según la presente invención se ha revelado particularmente interesante. En efecto, permite disminuir sensiblemente la formación de oligómeros. Por otro lado, la formación de 1,1,1-trifluoroetano se reduce enormemente, y ello a pesar de un grado de utilización de fluoruro de hidrógeno elevado. El procedimiento de la invención permite pues alcanzar rendimientos muy elevados en 1-cloro-1,1-difluoroetano. Este último se emplea ventajosamente en la fabricación, por deshidrocloración, de fluoruro de vinilideno, que es un monómero empleado para la preparación de polímeros que presentan una resistencia química y térmica elevada.

El ejemplo 2 que sigue, que no tiene ningún carácter limitativo, muestra los resultados notables obtenidos según un modo de realización de la invención. El ejemplo 1R se da a modo de comparación.

Ejemplo 1(R)

Como comparación, se ha realizado un ensayo en discontinuo, en un medio líquido que no contiene más que cloruro de vinilideno, fluoruro de hidrógeno y catali

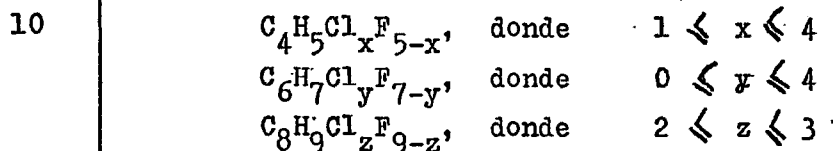
zador al comienzo de la reacción.

El ensayo se ha efectuado a 60°C en un reactor de acero inoxidable de 3,5 l. que contenía inicialmente 5,16 moles de cloruro de vinilideno, 16,05 moles de fluoruro de hidrógeno, 0,25 moles de tetracloruro de estaño. El reactor está provisto de un agitador que gira a 290 vueltas por minuto, y de un condensador situado en su parte superior, cuya temperatura de salida es de alrededor de -20°C. La presión en el reactor se mantiene en 5,4 atmósferas absolutas, lo que, teniendo en cuenta la formación de cloruro de hidrógeno durante la reacción, precisa la desgasificación de una parte del contenido del reactor. Los compuestos orgánicos desprendidos como gases, así como los orgánicos presentes en el reactor al final del ensayo se recogen y analizan. El análisis del conjunto de los productos obtenidos al cabo de 1 h 30 min. de reacción se da en la Tabla I siguiente:

TABLA I

Ensayo	l R	
	Comp. orgánicos totales (moles)	% molares
1,1,1-trifluoroetano	0,111	2,1
1-cloro-1,1-difluoroetano	1,377	26,7
1,1-dicloro-1-fluoroetano	3,339	64,8
cloruro de vinilideno	0,218	4,2
1,1,1-tricloroetano	0,041	0,8
Oligómeros (equivalentes en derivados de etano)	0,070	1,4

El grado de conversión del cloruro de vinilideno es de 95,8%. La proporción molar 1,1,1-trifluoroetano : 1-cloro-1,1-difluoroetano es de 0,080. El grado de transformación del cloruro de vinilideno en oligómeros es de 1,4%. Los oligómeros se han analizado cuantitativamente por cromatografía en fase de vapor e identificados por espectrometría de masas. Están constituidos por moléculas de fórmula



Ejemplo 2

15 Los ensayos que siguen se han efectuado según la invención en un dispositivo similar al representado en la figura 1.

En el reactor de 3,5 l. de volumen, hecho de acero inoxidable, se disponen 2 l. de una capa de base de líquido. Dos tubos que llegan hasta el fondo del reactor permiten la introducción de fluoruro de hidrógeno y cloruro de vinilideno. El reactor está provisto de un agitador que gira a 290 vueltas por minuto y está provisto de un condensador en su parte superior.

25 Las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos se dan en la Tabla II siguiente.

30

TABLA II

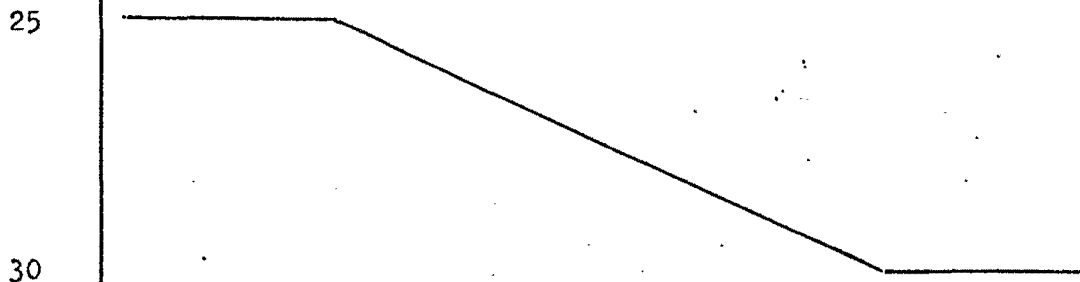
ENSAYO N.º		2	3	4	
5	<u>Condiciones del ensayo</u>				
	Temperatura de reacción	°C	60	60	60
	Temperatura a la salida del condensador	°C	40-50	60	60
10	Presión	atm. abs.	5,4	7,0	7,0
	Contenido de catalizador	moles/kg de medio líq.	0,5	0,5	0,5
	Volumen del medio líquido	l.	2	2	2
15	Composición del medio líquido: 1,1-dicloro-1-fluoroetano	% molar de comp. orgánicos	84,2	76,01	80,3
	1-cloro-1,1-difluoroetano		10,1	12,6	14,1
	cloruro de vinilideno		3,2	8,13	2,0
	<u>Alimentación de los reactivos</u>				
20	Cloruro de vinilideno	moles/h	6,37	6,51	6,16
	Fluoruro de hidrógeno	moles/h	18,83	18,25	17,73
	Fluoruro de hidrógeno:cloruro de vinilideno	moles/mol	2,9	2,8	2,9
	<u>Productos formados</u>				
25	1,1,1-trifluoroetano	moles/h	0,060	0,100	0,157
	1-cloro,1,1-difluoroetano	"	5,279	5,224	5,252
	1,1-dicloro-1-fluoroetano	"	0,983	1,154	0,732
	Cloruro de vinilideno	"	0,022	0,023	0,004
	1,1,1-tricloroetano	"	0,004	0,005	0,007
30	oligómeros (equivalentes en derivados de etano)	"	0,027	0,007	0,011

.../...

(continuación de la TABLA II)

ENSAYO N.º		2	3	4
5	-Grado de conversión del cloruro de vinilideno	% molar 99,7	99,6	99,9
	-Grado de transformación del cloruro de vinilideno en oligómeros	% molar 0,4	0,1	0,2
10	-Grado de transformación del cloruro de vinilideno en 1,1,1-trifluoroetano	% molar 0,9	1,5	2,5
	-Selectividad para 1-cloro-1,1-difluoroetano	% molar 83,1	80,5	85,3
15	-Selectividad para (1-cloro-1,1-difluoroetano + 1,1-dicloro-1-fluoroetano)	% molar 98,6	98,3	97,2

La comparación de las tablas I y II muestra que, en los ensayos 2, 3 y 4, se obtienen proporciones molares de 1,1,1-trifluoroetano : 1-cloro-1,1-difluoroetano mucho más bajas (respectivamente 0,011, 0,019 y 0,029) que en el ensayo 1 R de comparación (0,080). La formación de 1,1,1-trifluoroetano con relación al producto deseado es, pues, mucho más baja en el procedimiento de la invención que en el procedimiento de comparación.



REIVINDICACIONES

5 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 procedimiento de fabricación de 1-cloro-1,1-difluoroetano por reacción de fluoruro de hidrógeno con cloruro de vinilideno, caracterizado por efectuar la reacción en un medio líquido que contiene 1,1-dicloro-1-fluoroetano.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el medio líquido contiene al menos 40% moles % de 1,1-dicloro-1-fluoroetano con relación al número total de moles de compuestos orgánicos que participan en la reacción y están presentes en el medio líquido.

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el medio líquido contiene al menos 60% moles de 1,1-dicloro-1-fluoroetano con relación al número total de moles de compuestos orgánicos que participan en la reacción y están presentes en el medio líquido.

25 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por efectuar la reacción en presencia de un catalizador de hidrofluoración.

30 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de un elemento seleccionado entre los elementos de los grupos III a y b, IVa y b, Va y b, VIa y b, VIIb y VIII de la Ta-

bla periódica de los elementos.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de estaño.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el catalizador es tetracloruro de estaño.

10 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, caracterizado por emplear de 0,001 a 5 moles de catalizador por kg. de medio líquido.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado por emplear de 0,01 a 2 moles de catalizador por kg de medio líquido.

15 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por efectuar la reacción a una temperatura comprendida entre 30 y 180°C.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado por efectuar la reacción a una temperatura comprendida entre 40 y 160°C.

20 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado por efectuar la reacción a una presión comprendida entre 2 y 80 kg/cm².

25 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado por efectuar la reacción a una presión comprendida entre 3 y 30 kg/cm².

14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado por retirar continuamente 1-cloro-1,1-difluoroetano del medio de reacción.

30 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación


19097

ción 14ª, caracterizado por retirar 1-cloro-1,1-difluoroetano en fase gaseosa.

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado por retirar al menos una parte de 1-cloro-1,1-difluoroetano en fase líquida.

17ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque la proporción molar de fluoruro de hidrógeno con respecto a cloruro de vinilideno está comprendida entre 1,5 y 4.

18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque la proporción molar de fluoruro de hidrógeno con respecto a cloruro de vinilideno está comprendida entre 1,75 y 3,7.

19ª.- UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE 1-CLORO-1,1-DIFLUOROETANO.

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

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

Madrid, 27. SEPT. 1907

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

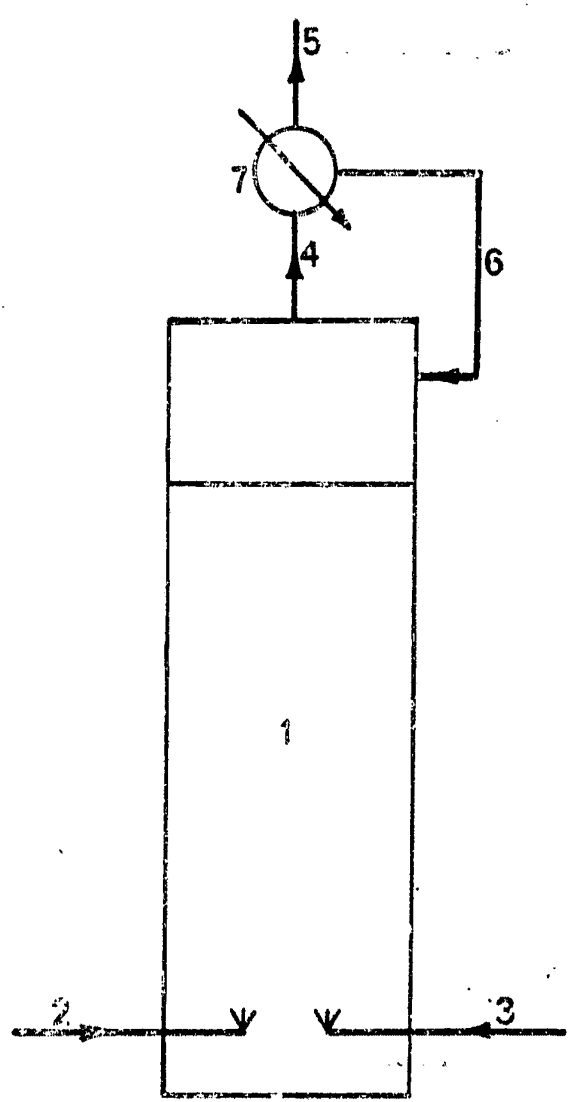
25

30

19097

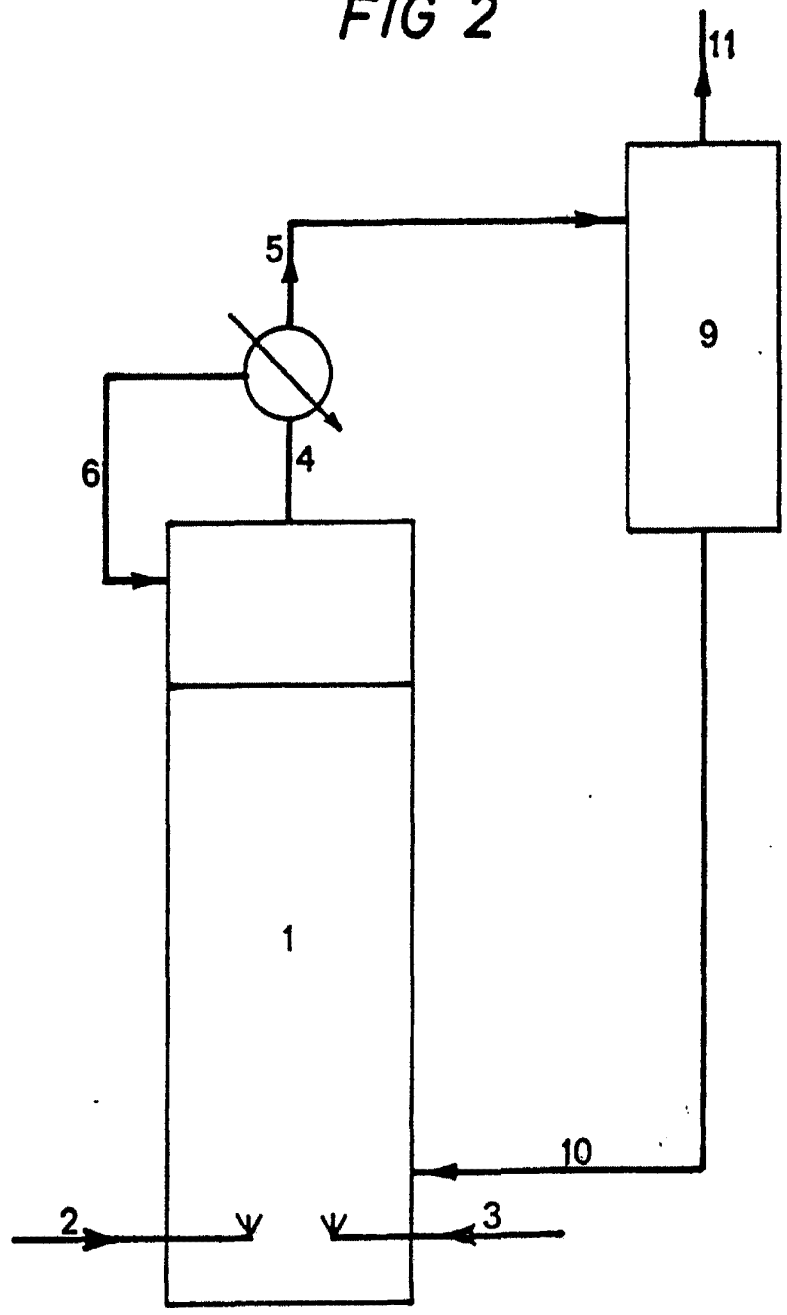
MPB.

FIG 1



Alberto de Elaburo
For Index

FIG 2



Alberto de Alzaru
Folleto