

20 JUL. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES
19
21
22

NUMERO	471586	(10) A1
FECHA DE PRESENTACION	10-Julio-1.978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 77/723	11-7-77	Luxemburgo

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(14) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SUSPENSIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN AL MENOS 65% EN PESO DE CARBONATO DE CALCIO"

(71) SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE (S.77/21)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
33, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica

(72) INVENTOR (ES)
Jacques Brahm y Jean-Pierre de Rath.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.212)

1 La presente invención tiene por objeto la preparación de suspensiones acuosas concentradas de carbonato de calcio, por cristalización de carbonato de calcio en medio acuoso.

5 Con el fin de reducir la aglomeración durante el almacenamiento de los cristales de carbonato de calcio destinados particularmente a las industrias del papel, de las materias plásticas y de las pinturas, y para facilitar por otra parte su mantenimiento, es ventajoso almacenarlos y
10 transportarlos en forma de suspensiones acuosas concentradas, que contienen generalmente de 65 a 80% en peso de cristales.

A este efecto, en la patente belga 819.747 de Gewerkschaft Victor Chemische Werke, presentada el 10 de
15 septiembre de 1974, se propone un procedimiento según el cual se cristaliza carbonato de calcio en medio acuoso, se filtra la suspensión acuosa de carbonato de calcio resultante para separar de ella un concentrado húmedo de carbonato de calcio, se fluidifica y se homogeniza el concentra-
20 do de carbonato de calcio en presencia de un agente dispersante, y se somete la suspensión concentrada de carbonato de calcio así obtenida a una trituración húmeda.

Este procedimiento conocido presenta la desventaja de necesitar una operación costosa de trituración. Esta
25 viene impuesta, en efecto, por la necesidad de romper los numerosos aglomerados groseros de cristales de carbonato de calcio presentes en el concentrado húmedo de carbonato de calcio. Además de su influencia desfavorable en el coste del procedimiento, esta operación de trituración presenta el inconveniente de dar lugar a la formación de finos
30

1 de carbonato de calcio, que no convienen generalmente como
materia de carga.

Se ha intentado evitar la operación de trituración, realizando la cristalización del carbonato de calcio
5 en un medio acuoso que contiene una sal de metal alcalino
o alcalinotérreo del ácido nitrilotriacético, como agente
dispersante, y filtrando a continuación la suspensión di-
luida de carbonato de calcio resultante, como se describe
en la solicitud de patente alemana 1.116.203, presentada
10 el 13 de octubre de 1959, a nombre de Farbenfabriken Bayer
AG.

Las tortas de filtración obtenidas por este pro-
cedimiento conocido se presentan en la forma de suspensio-
nes acuosas de cristales finos, que son convenientes como
15 materia de carga en fábricas de papel, en las materias
plásticas y en las pinturas. Sin embargo, la concentración
de cristales de carbonato de calcio en estas suspensiones
acuosas es generalmente insuficiente para permitir su al-
macenamiento y su mantenimiento de manera económica, por
20 lo que es necesario concentrarlas por evaporación.

La Sociedad Solicitante ha encontrado ahora que,
realizando la cristalización en condiciones particulares,
es posible obtener suspensiones acuosas concentradas de
cristales finos y regulares de carbonato de calcio, que
25 contienen generalmente más de 65% en peso de materia seca,
sin necesitar una trituración ni una evaporación.

La invención se refiere, por tanto, a un proce-
dimiento para la preparación de suspensiones acuosas que
contienen al menos 65% en peso de carbonato de calcio, se-
30 gún el cual se cristaliza el carbonato de calcio en medio

1 acuoso diluido, se separa de la suspensión acuosa diluida
de carbonato de calcio resultante un concentrado húmedo de
carbonato de calcio, y se fluidifica y homogeniza dicho
concentrado de carbonato de calcio en presencia de un agen-
5 te dispersante, llevándose a cabo la cristalización del
carbonato de calcio en presencia de un polielectrolito hi-
drosoluble y efectuándose la separación del concentrado hú-
medo de la suspensión acuosa diluida por un medio mecánico.

Se entiende por polielectrolito, una sustancia
10 polímera cuyas unidades monómeras poseen grupos ionizables,
y que está compuesta, por una parte, de un macroión forma-
do por grupos iónicos del mismo signo, unidos entre ellos
por enlaces químicos y, por otra parte, de una serie de
contra-iones de carga opuesta a la del macroión (Encyclope-
15 dia of Polymer Science and Technology John Wiley & Sons -
1969, Vol. 10, pág. 781).

En el marco de la invención, se ha revelado in-
terésante utilizar poliácidos, o sus sales, que son poli-
electrolitos que, al disociarse, dan nacimiento a aniones
20 polímeros (polianiones) y a cationes elementales tales co-
mo, por ejemplo, protones o cationes monovalentes deriva-
dos de metales alcalinos (Obra citada, págs. 781 a 784).
Se utilizan con preferencia poliácidos de carácter ácido
débil, que se definen como poliácidos cuyo pK, medido sobre
25 una solución de concentración 0,01 N en agua pura, es su-
perior a 4, con preferencia superior a 6 (Obra citada, págs.
787 a 788).

Poliácidos de carácter ácido débil que son con-
venientes dentro del marco de la invención son los que de-
30 rivan de polímeros que comprenden al menos un grupo carbo-

1 xílico por cada 10 átomos de carbono. A título de ejemplo
de poliacidos utilizables en el procedimiento de acuerdo
con la invención, se pueden citar particularmente los po-
5 límeros derivados de los ácidos acrílico, metacrílico y
alfa-hidroxiacrílico, los copolímeros del ácido maleico,
los derivados carboxilados de los éteres celulósicos, y
sus sales de metales alcalinos.

De acuerdo con la invención, polielectrolitos
particularmente ventajosos comprenden las sales de metales
10 alcalinos de los ácidos poliacrílicos y de sus derivados
tales como los ácidos poli-alfa-hidroxiacrílicos, más par-
ticularmente el conocido bajo el nombre de Polysel CA (BASF)
que está basado en poli(acrilato de sodio).

En el procedimiento de acuerdo con la invención,
15 la cristalización del carbonato de calcio en medio acuoso
puede realizarse por cualquier medio conocido per se, por
ejemplo haciendo reaccionar una solución de sal de calcio
y una solución de carbonato de amonio o de metal alcalino.

Según la invención, la cristalización del carbo-
20 nato de calcio se realiza ventajosamente carbonatando una
lechada de cal, con preferencia por medio de un gas que
contenga CO_2 . En esta forma de realización de la invención,
se puede utilizar, por ejemplo, una lechada de cal cuya
concentración esté comprendida entre 25 y 350, con prefe-
25 rencia entre 50 y 250, kg de CaO por m^3 , que se prepara de
manera bien conocida per se, dispersando en agua cal viva
procedente de la calcinación de piedra caliza en un horno
de cal. Para carbonatar la lechada de cal, se puede hacer
uso de un gas pobre en CO_2 , por ejemplo humos de calderas
30 que contienen de 5 a 15% en volumen de CO_2 . Como variante,

1 se puede utilizar también, evidentemente, un gas rico en
CO₂, que contenga más de 30% de CO₂, tal como el gas recu-
perado de los hornos de cal.

5 Las cantidades respectivas de lechada de cal y
de gas de carbonatación deben ser suficientes para asegu-
rar una carbonatación lo más completa posible de la cal.
Estas cantidades dependen, evidentemente, de las concentra-
ciones respectivas de la lechada de cal y del gas, así co-
mo de las condiciones de trabajo, y aquéllas pueden, en ca-
10 da caso particular, establecerse fácilmente por la experien-
cia. Se realiza preferiblemente la cristalización a una
temperatura del orden de 25 a 60°C, por ejemplo próxima a
30-50°C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención,
15 la cantidad de polímero que se incorpora al medio acuoso
depende de diversos factores, entre los cuales se encuen-
tran las condiciones de trabajo durante la cristalización
y la naturaleza del polímero utilizado; aquélla se puede
determinar fácilmente con ayuda de la experiencia, en ca-
20 da caso. A título de ejemplo, en el caso particular en
que se cristaliza el carbonato de calcio por carbonatación
de una lechada de cal, se puede utilizar ventajosamente, a
título de polielectrolito, entre 1 y 10 g, con preferencia
entre 2 y 6 g, de poliacrilato de metal alcalino por kg de
25 materia seca de la suspensión acuosa diluida de carbonato
de calcio.

Por concentrado de carbonato de calcio, se entien-
de una torta húmeda de carbonato de calcio que se ha for-
mado a partir de la suspensión acuosa diluida citada an-
30 teriormente de carbonato de calcio.

1 Según la invención, para separar el concentrado
de carbonato de calcio de dicha suspensión acuosa diluida,
se utilizan medios de separación esencialmente mecánicos.
Dentro del marco de la invención, se entiende, por medios
5 de separación esencialmente mecánicos, medios por los cua-
les se somete una suspensión de materia sólida en un líquu-
do, a una separación física en al menos una fase muy con-
centrada en materia sólida y una fase muy diluida, sin
aporte suplementario de materia sólida en la suspensión ni
10 cambio de estado del uno o el otro constituyente de la sus-
pensión, en particular sin evaporación, ni solidificación
del líquido.

Como ejemplos de medios de separación mecánica,
se pueden utilizar por ejemplo, conforme a la invención,
15 una filtración ordinaria, una filtración con succión o una
decantación de la suspensión acuosa diluida, que son técni-
cas bien conocidas per se. Como variante, se pueden combi-
nar también dos o más medios de separación mecánica dife-
rentes.

20 Según la invención, se prefiere utilizar, a tí-
tulo de medio de separación mecánica, una filtración, que
es una técnica bien conocida per se, constituyendo enton-
ces la torta de filtración recogida sobre el filtro el con-
centrado húmedo antes citado. De manera conocida per se,
25 se realiza ventajosamente una filtración de la suspensión
diluida a presión, por ejemplo entre 0,5 y 15 kg/cm², la
cual se hace seguir eventualmente de una compresión de la
torta de filtración a una presión comprendida entre 1 y
20 kg/cm² y de un barrido por una corriente de aire a una
30 presión de 0,5 a 6 kg/cm². La temperatura a la que se lle-

1 va a cabo la filtración así como la compresión y el barri-
do eventuales, no se ha observado que tengan una influencia
notable sobre el resultado de la filtración. De un modo ge-
neral, ésta puede, por ejemplo, realizarse entre 15 y 50°C,
5 ventajosamente a la temperatura ambiente.

La fluidificación del concentrado de carbonato de calcio consiste en someter éste a un trabajo mecánico que lo transforma en una suspensión acuosa fluida, bombeable. Aquélla se realiza generalmente, de modo conocido per se,
10 por un amasado del concentrado, por ejemplo por medio de un mezclador de paletas, de discos o de conos rotativos.

La homogeneización tiene por función asegurar una dispersión eficaz, homogénea, de los cristales de carbonato de calcio en la suspensión acuosa fluida antes cita-
15 da que resulta de la operación de fluidificación. Aquélla se obtiene generalmente sometiendo ésta a una turbulencia o un trabajo de cizallamiento intenso por medio de un dispersor de gran velocidad, por ejemplo del tipo de paletas, de discos o de cuchillos.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la fluidificación y la homogeneización se realizan con preferencia por separado.

El agente dispersante utilizado durante la fluidificación y la homogeneización tiene por función facilitar la dispersión de los cristales de carbonato de calcio, evitando así la formación de aglomerados de cristales.
25 Aquél puede, por ejemplo, estar constituido por un agente dispersante mineral, tal como el agente dispersante del comercio conocido bajo el nombre de Calgón (Calgon Corp.),
30 que está basado en polifosfato de metal alcalino. Como va-

1 riante, el agente dispersante puede estar constituido
también, al menos parcialmente, por un agente dispersante
orgánico, por ejemplo un agente dispersante seleccionado
entre los polielectrolitos, con preferencia los poliácidos.

5 Agentes dispersantes del comercio que se han re-
velado particularmente eficaces son los conocidos bajo los
nombres de Polysel CA (BASF), que es un agente dispersante
a base de poli(acrilato de sodio) y de Dispagil (Rhône-Pro-
gil) que es un agente dispersante a base de polifosfato y
10 de poliacrilato de metal alcalino.

El agente dispersante se añade con preferencia al
concentrado de carbonato de calcio antes de realizar la flui-
dificación y la homogeneización. Aquél se puede añadir even-
tualmente a la suspensión acuosa diluida de carbonato de
15 calcio, antes de la separación del concentrado de carbonato
de calcio. Se ha observado en la práctica, no obstante, que
es preferible añadir el agente dispersante al concentrado
de carbonato de calcio, después de haber separado éste de la
suspensión acuosa, debido a que de hecho resulta, permane-
20 ciendo iguales todos los restantes factores, una disminución
de la cantidad de agente dispersante necesaria.

La cantidad de agente dispersante utilizada para
fluidificar y homogeneizar el concentrado de carbonato de cal-
cio depende de diversos factores, entre ellos la naturaleza
25 del agente dispersante, la granulometría de los cristales de
carbonato de calcio y el contenido en carbonato de calcio del
concentrado. Aquélla se puede determinar fácilmente por la
experiencia en cada caso. De un modo general, aquélla está
comprendida ventajosamente entre 2 y 10 g, con preferencia
30 entre 4 y 8 g, por kg de carbonato de calcio del concentrado.

1 El procedimiento según la invención permite obtener fácilmente, rápidamente y de modo económico, suspensiones acuosas concentradas y estables de cristales regulares de carbonato de calcio, que contienen generalmente al menos
5 65%, con preferencia de 68 a 75%, en peso de cristales, sin necesidad de tratamientos costosos de evaporación, ni de trituración. Estas suspensiones concentradas se prestan bien a un almacenamiento de larga duración y a la conservación, sin que se vea afectada su estabilidad. Los cristales
10 de carbonato de calcio que aquéllas contienen están bien formados, son regulares y resultan convenientes como materia de carga en la fabricación del papel, en las pinturas y en la fabricación de las materias plásticas.

Los ejemplos de aplicación siguientes ilustrarán la invención sin limitar, no obstante, el alcance de la
15 misma.

En estos ejemplos, se ha carbonatado una lechada de cal con un gas que contiene CO_2 . La suspensión acuosa diluida de carbonato de calcio así obtenida se ha filtrado
20 a continuación bajo una presión máxima de $4,5 \text{ kg/cm}^2$; la torta de filtración obtenida se ha comprimido bajo una presión máxima de 17 kg/cm^2 para filtrarla con succión, y se ha sometido luego a un barrido con aire a una presión igual a $5,3 \text{ kg/cm}^2$ durante 10 minutos, proporcionando así un
25 concentrado húmedo de carbonato de calcio. Este concentrado de carbonato de calcio se ha fluidizado a continuación y se ha homogeneizado luego por paso sucesivo a través de un amasador y luego a través de un dispersor, proporcionando así una suspensión acuosa de carbonato de calcio.

30 Los ejemplos 1 y 2 se refieren a ensayos de acuerdo

1 do con la invención

Ejemplo 1

5 Antes de la carbonatación, se ha introducido en la lechada de cal, cuya valoración arrojaba un contenido de aproximadamente 120 kg de CaO por m³, de Polysel CA, que es un polielectrolito del comercio a base de poli(acrilato de sodio). La cantidad de Polysel CA introducida en la lechada de cal se ha regulado de tal manera que aquélla corresponda aproximadamente a 2,5 g de Polysel CA por kg de
10 carbonato de calcio cristalizado. Se ha carbonatado a continuación la lechada de cal con un gas que contiene entre 23 y 27% de CO₂, a un caudal de 1350 m³/h, durante 7 horas y 15 minutos. La temperatura se ha mantenido a 37°C.

15 El concentrado de carbonato de calcio recogido sobre el filtro se ha fluidizado y homogeneizado en presencia de Calgón, que es un agente dispersante del comercio a base de polifosfato de sodio. Se han utilizado 7 g de Calgón por kg de carbonato de calcio del concentrado. Se ha
20 obtenido así una suspensión acuosa concentrada que contiene 68% de cristales regulares de carbonato de calcio. Esta suspensión acuosa ha permanecido estable durante más de 30 días.

Ejemplo 2

25 Se ha repetido el ensayo del ejemplo 1, utilizando una lechada de cal cuya valoración arroja aproximadamente 120 kg de CaO por m³ y un gas que contiene entre 29 y 32% de CO₂. La carbonatación, efectuada a 32°C, ha durado
30 7 horas 35 minutos, con un caudal de gas comprendido entre

1 1200 y 1350 m³/hora. Se ha regulado la cantidad de Polysel CA para que la misma corresponda a 5 g por kg de carbonato de calcio.

5 Para la fluidificación y la homogeneización del concentrado de carbonato de calcio recogido sobre el filtro, se ha hecho uso, como agente dispersante, de 4 g de Polysel CA por kg de carbonato de calcio.

10 La suspensión acuosa concentrada de carbonato de calcio obtenida contenía 71,7% en peso de cristales de carbonato de calcio; aquélla ha permanecido estable durante más de 30 días.

Ejemplo 3 (ensayo comparativo)

15 Se ha repetido el ensayo de los ejemplos 1 y 2, pero omitiendo la adición de un polielectrolito a base de lechada de cal. Se ha utilizado una lechada de cal cuya valoración arroja un resultado de 122 kg de CaO por m³ y un gas que contiene entre 24 y 32% de CO₂, bajo un caudal regulado entre 1350 y 1500 m³/hora durante 6 horas y 30 minutos. La temperatura se ha mantenido entre 32 y 34°C durante toda la duración de la carbonatación. Se ha filtrado la suspensión acuosa de carbonato de calcio, y se ha sometido el concentrado de carbonato de calcio recogido sobre el filtro, a una operación de fluidificación y de

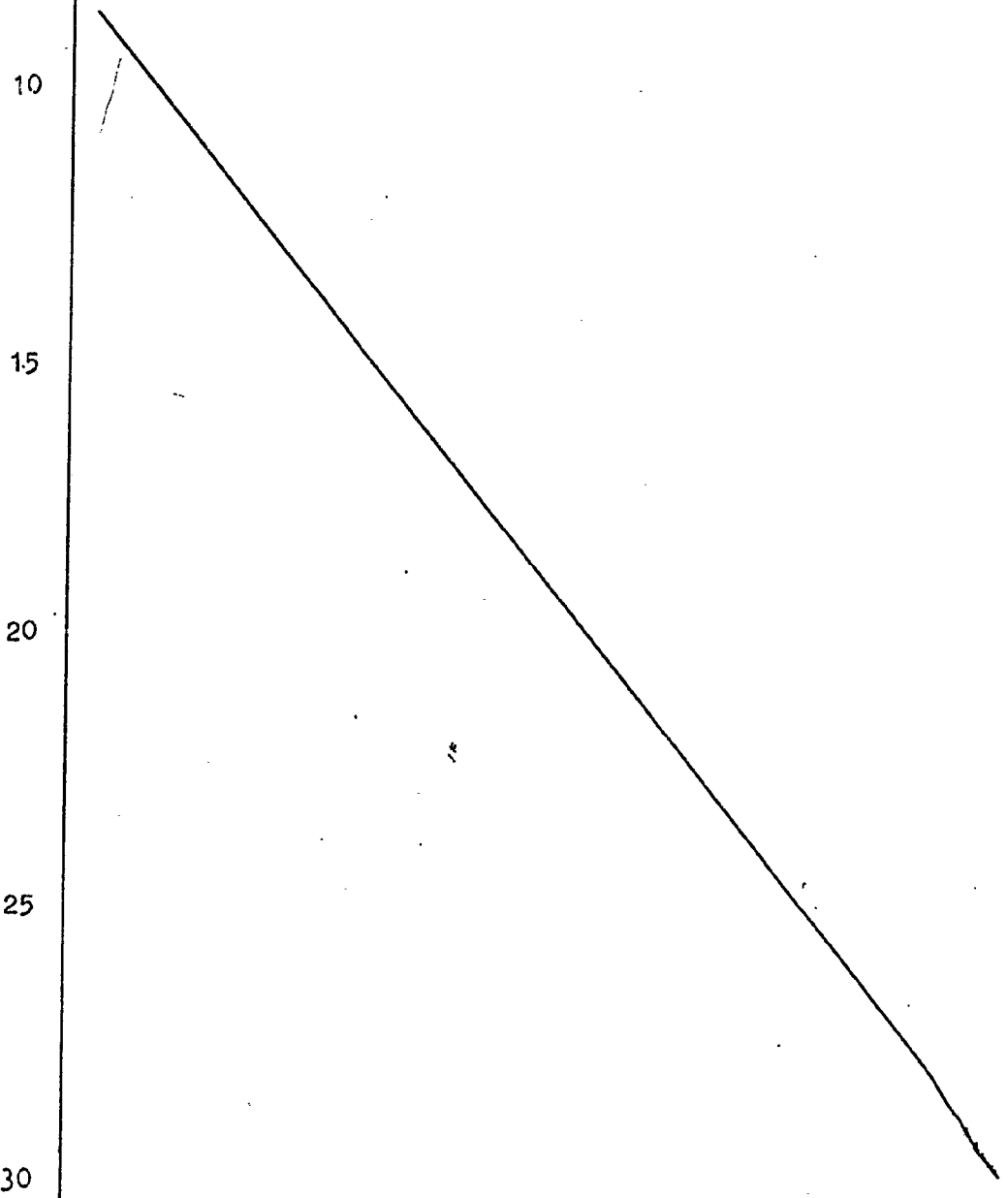
20

25 homogeneización de la manera descrita en el ejemplo 1. Se ha obtenido así una suspensión acuosa de cristales de carbonato de calcio que contiene escasamente 63,7% en peso de cristales. Esta suspensión acuosa se ha revelado, además, netamente menos estable que la de los ejemplos 1 y 2.

30 Una comparación de los ejemplos 1 y 2, por un

1 lado, con el ejemplo 3, por otra parte, hace aparecer inme-
diatamente el interés del procedimiento según la invención
que permite obtener fácilmente, sin evaporación, por simple
filtración, suspensiones acuosas estables que contiene más
5 de 68% en peso de cristales de carbonato de calcio.

La invención no se limita a los ejemplos que an-
teceden, pudiendo aportarse a la misma numerosas modifica-
ciones.



24068

1

- 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 para la preparación de sus-
pensiones acuosas que contienen al menos 65% en peso de
carbonato de calcio, según el cual se cristaliza carbonato
de calcio en medio acuoso diluido, se separa, de la sus-
pensión acuosa diluida de carbonato de calcio resultante,
un concentrado húmedo de carbonato de calcio y se fluidifi-
ca y homogeneiza dicho concentrado de carbonato de calcio
en presencia de un agente dispersante, caracterizado por
el hecho de que se cristaliza el carbonato de calcio en
presencia de un polielectrolito hidrosoluble y por el hecho
de que se separa el concentrado de carbonato de calcio de
la suspensión diluida de carbonato de calcio por un medio
de separación mecánica.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se seleccio-
na el polielectrolito entre los poliácidos y sus sales de
metales alcalinos.

30

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 2ª, caracterizado por el hecho de que se seleccio-
na el polielectrolito entre los poliácidos de carácter
ácido débil y sus sales de metales alcalinos.

24068

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-

1 -dicación 3ª, caracterizado por el hecho de que se seleccio
na el polielectrolito entre los poliácidos derivados de
los polímeros que comprenden al menos un grupo carboxílico
por cada 10 átomos de carbono y sus sales de metales alcali-
5 nos.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 4ª, caracterizado por el hecho de que se seleccio
na el polielectrolito entre los polímeros derivados de los
ácidos acrílico, metacrílico y alfa-hidroxiacrílico, los
10 copolímeros del ácido maleico, los derivados carboxilados
de los éteres celulósicos, y sus sales de metales alcalinos.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 5ª, caracterizado por el hecho de que el polielec-
trolito es un poli(acrilato de sodio).

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 5ª, caracterizado por el hecho de que el polielec-
trolito es un poli(alfa-hidroxiacrilato de sodio).

20 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquie-
ra de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el
hecho de que se regula la cantidad de polielectrolito en
el medio acuoso diluido de la cristalización, de manera
que la suspensión diluida contenga entre 1 a 10 g de poli-
electrolito por kg de materia seca.

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 8ª, caracterizado por el hecho de que la suspensión
diluida contiene entre 2 y 6 g de polielectrolito por kg
de materia seca.

30 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquie-
ra de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el
hecho de que, para cristalizar el carbonato de calcio, se

1 carbonata una lechada de cal.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que se carbonata la lechada de cal con un gas que contiene CO_2 .

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª u 11ª, caracterizado por el hecho de que se carbonata la lechada de cal a una temperatura comprendida entre 25 y 60°C.

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado por el hecho de que el medio de separación mecánica comprende una filtración de la suspensión diluida de carbonato de calcio.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado por el hecho de que el medio de separación mecánica comprende una filtración con succión.

20 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, caracterizado por el hecho de que se filtra la suspensión acuosa diluida de carbonato de calcio y se escurre con succión la torta de filtración resultante comprimiéndola y sometiéndola a un barrido por una corriente de aire.

25 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado por el hecho de que, para fluidificar y homogeneizar el concentrado de carbonato de calcio, se utilizan entre 2 y 10 g de agente dispersante por kg de carbonato de calcio.

30 17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, caracterizado por el hecho de que se utili-

1 - zan entre 4 y 8 g de agente dispersante.

5 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que se introduce el agente dispersante directamente en el concentrado de carbonato de calcio.

19ª.- Un procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas que contienen al menos 65% en peso de carbonato de calcio.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 10. JUL. 1978

P.A.

15

Alberto de Ezaburu
Por Poder

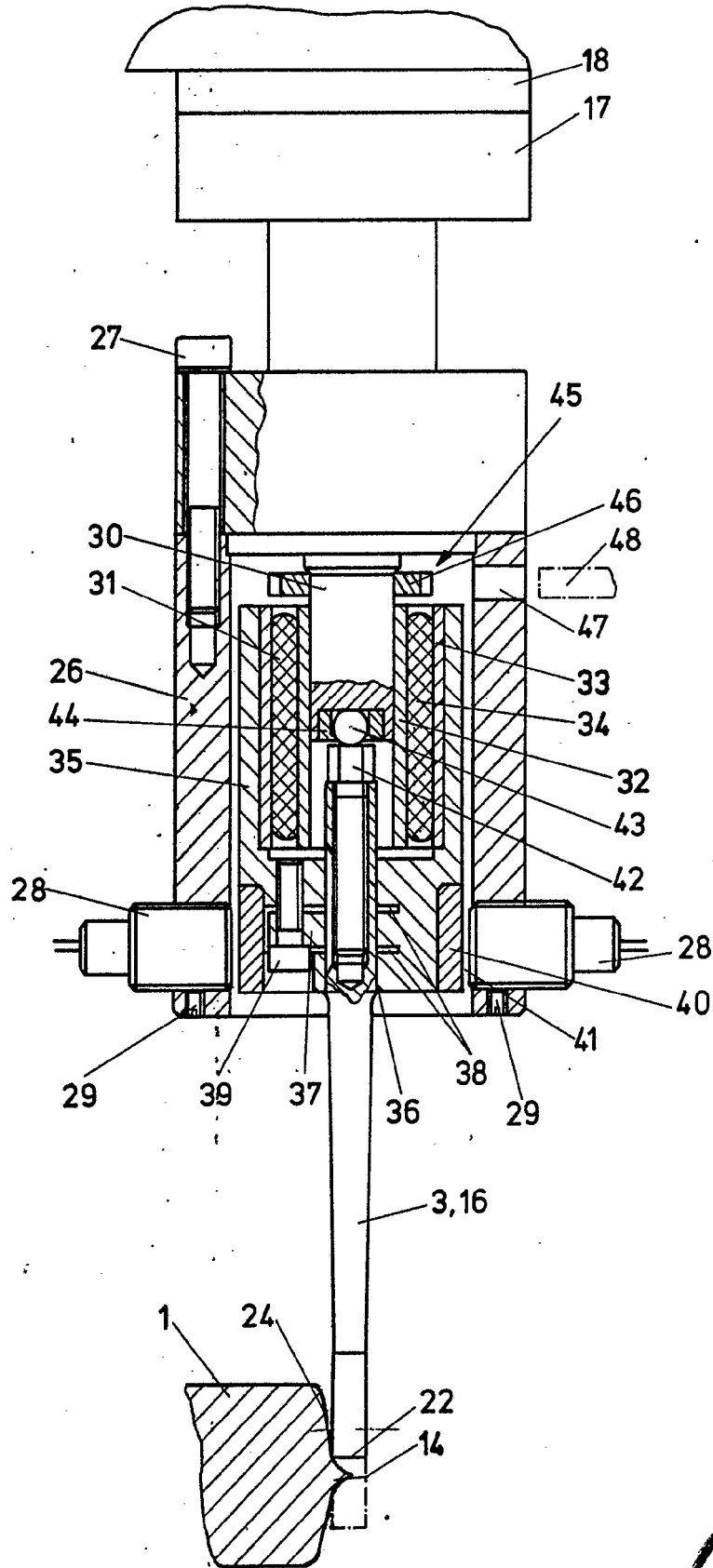
20

25

DNM 30

24068

Fig. 4



Handwritten signature

Fig. 5

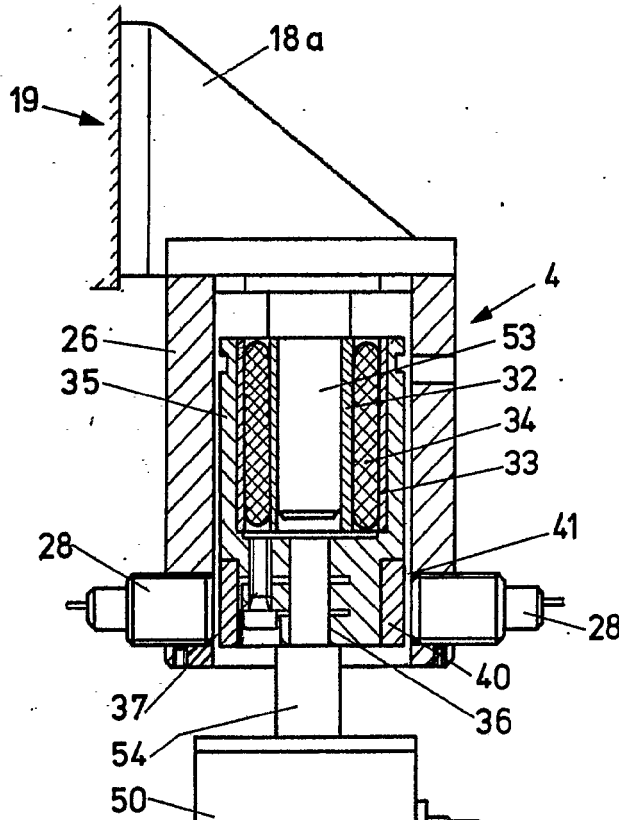


Fig. 6

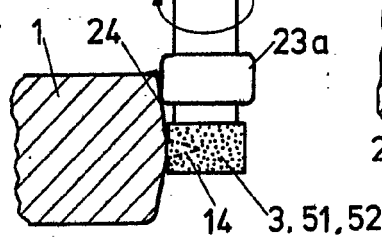
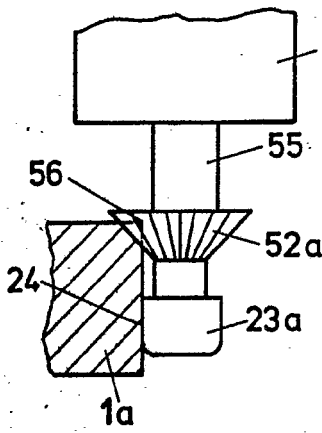
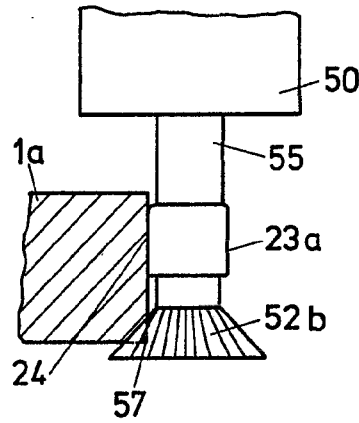


Fig. 7



Oscar de Elizabeth
Por Pedro

Fig.8

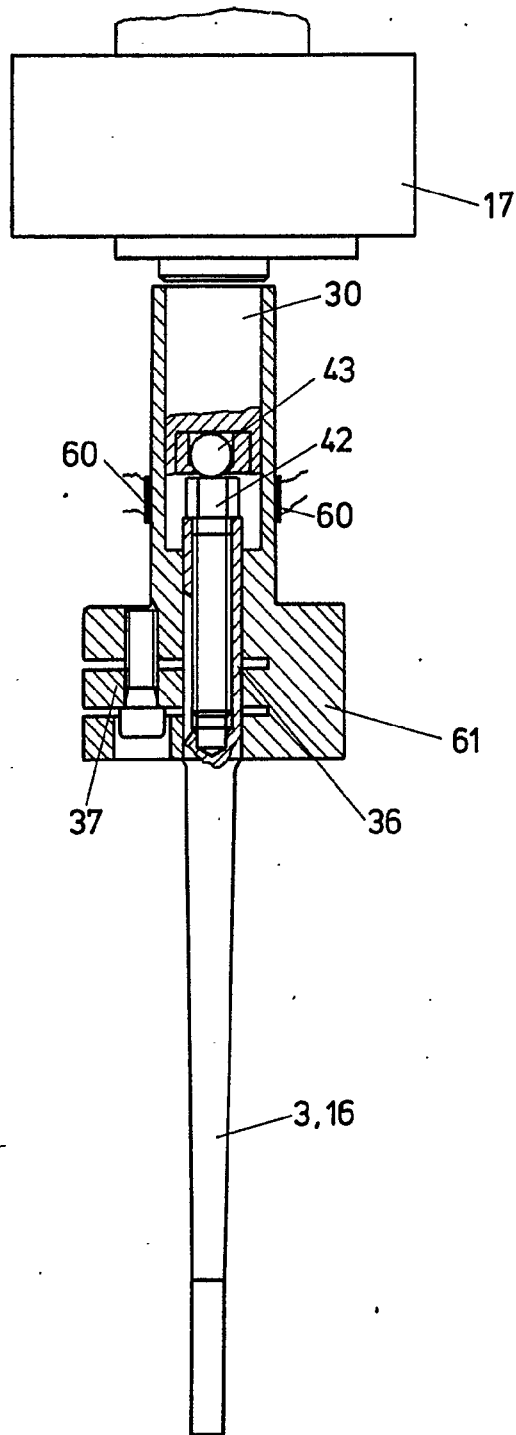
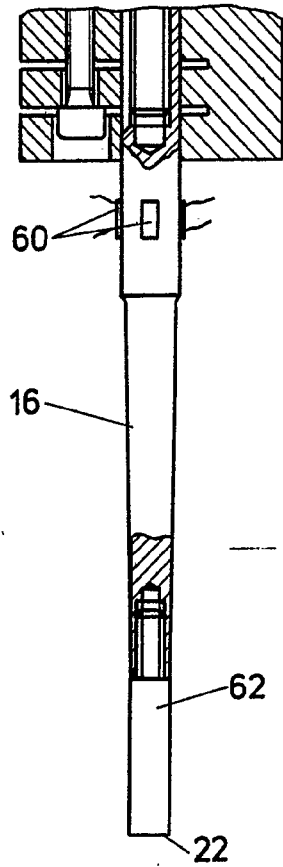


Fig.9



Oscar de Elzaburu
Per K...
[Handwritten signature]