

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 282 015**

21 Número de solicitud: 200501389

51 Int. Cl.:
C04B 33/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **06.06.2005**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2007**

Fecha de la concesión: **07.05.2008**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.06.2008**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

73 Titular/es: **Universidad de Sevilla
Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41012 Sevilla, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

72 Inventor/es: **Galán Huertos, Emilio;
Aparicio Fernández, Patricia;
González Díez, Isabel y
La Iglesia Fernández, Ángel**

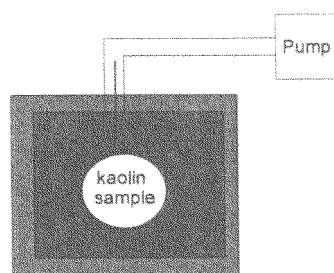
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento del caolín.**

57 Resumen:

Procedimiento para el tratamiento del caolín.

El objeto de la presente invención consiste en el prensado isostático con presencia/ausencia de agua como variable esencial durante el tratamiento industrial de un caolín, dado que condiciona el grado de orden estructural de la caolinita, así como la morfología, tamaño de partícula y superficie específica. Asimismo permite optimizar las propiedades modificadas, siendo de gran importancia en las industrias papelera, cerámica, pinturas, plásticos y caucho.



ES 2 282 015 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento del caolín.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención pertenece al área científica de los recursos minerales, concretamente los minerales y rocas industriales y dentro de ésta las aplicaciones tecnológicas del caolín.

10 Las posibles industrias interesadas son la papelera, cerámica, plásticos, adhesivos y caucho, pinturas y farmacéutica, así como las industrias de extracción y tratamiento de caolín.

Objeto de la invención

15 El objeto de la presente invención consiste en el prensado isostático con presencia/ausencia de agua como variable esencial durante el tratamiento industrial de un caolín, dado que condiciona el grado de orden estructural de la caolinita, así como la morfología, tamaño de partícula y superficie específica. Asimismo permite optimizar las propiedades modificadas, siendo de gran importancia en las industrias papelera, cerámica, pinturas, plásticos y caucho.

20 **Estado de la técnica**

El caolín comercial es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo del caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada. Los minerales del caolín son: caolinita, nacrita y dickita, tres politipos del $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_4(\text{OH})_8$, y halloysita $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

25 La producción actual de caolín (incluidas arcillas refractarias) es de unos 40 millones de Tm/año (Dickson T., Harben P.W. 2000. "Global Kaolin. Supply and industry structure". In: *Industrial Clays* (3rd Ed.). Industrial Minerals, London: 39-47.) de las que aproximadamente 10 millones proceden de USA, especialmente de los yacimientos de Georgia; 2,3 millones del Reino Unido (zona de St. Austell) y 1,3 millones de Brasil de la cuenca terciaria del Amazonas. Este último valor se ha incrementado hasta 1,7 millones en el 2000 (Industrial Minerals, July 2001. Mineral Spotlight "Kaolin", 21).

30 El crecimiento anual de la producción es del 3%, aunque para el caolín para papel es sólo del 2% porque cada vez más se sustituye por otros productos (carbonato cálcico precipitado, PCC; talco). Otros productores de caolín son Francia, Alemania, República Checa, Ucrania, Corea del Sur, China, India, Malasia, Tailandia, Irán, México, Australia, Turquía, Egipto y España. En los próximos años Brasil pasará a producir el 10% de la producción mundial y China también será uno de los mayores productores.

35 Las propiedades más importantes de un caolín son: inercia química ante un amplio margen de pH, excelente dispersión en agua, tamaño de partícula homogéneo y del orden de la micra, baja viscosidad para altas concentraciones de sólidos, elevada blancura y brillo, opacidad, buena receptividad de tintas, buenas propiedades adherentes y cubrientes, baja exigencia de adhesivos o colas, baja abrasividad, baja conductividad eléctrica y térmica, bajo precio, etc. Al mismo tiempo también es una materia plástica de fácil moldeo, que regula las propiedades reológicas y el espesor de paredes en los moldes, con alta resistencia mecánica en crudo y en cocido, refractaria, que desarrolla una porosidad cerrada durante su vitrificación, que cuece blanco, etc. Las primeras propiedades son de gran interés como carga (papel, plástico, caucho, pinturas, fibra de vidrio) y para estucado o recubrimiento del papel. Las segundas son esenciales para cerámicas finas, vidriados y refractarios.

En el año 2000 el uso del caolín a nivel mundial fue el siguiente (Industrial Minerals, julio 2001):

- 50 - Industria del papel: 45%
- Refractarios: 16%
55 - Cerámica: 15%
- Fibra de vidrio: 6%
- Cemento: 6%
60 - Caucho y plástico: 5%
- Pintura: 3%
65 - Catalizadores: 2%
- Otros: 2%

Las propiedades físicas y físico-químicas del caolín dependen en gran medida de las propiedades caolinita, así como de la forma y tamaño de sus partículas, distribución granulométrica y orden estructural. Todo ello condiciona su posible aplicación como roca industrial.

5 Los perfiles de difracción de rayos-X (DRX) para distintas caolinitas revelan la existencia de una gran variación en el orden estructural de este mineral. Bridley & Robinson (1946) estudiaron por DRX distintos tipos de caolinita y encontraron una secuencia de grado de orden estructural decreciente desde la caolinita de perfecta simetría triclínica a la halloysita, en su forma deshidratada, que tiene una secuencia de capas completamente desordenadas. Además deducen que el desorden estructural provoca el debilitamiento de algunas reflexiones y la aparición de bandas. Esta
10 variabilidad estructural de la caolinita está directamente relacionada con las aplicaciones industriales del caolín, ya que diferentes autores han establecido correlaciones significativas con ciertas propiedades tecnológicas tales como: plasticidad (Gomes C. (1988) *Argilas. O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbeken, 458 pp.; Chàvez, CL., Johns W. (1995) *Mineralogical and ceramic properties of refractory clays from central Missouri (USA)*. *Applied Clay Science*, 9: 407-424), blancura (Velho J.A., Gomes C. (1991) *Characterization of Portuguese kaolins for the paper industry. Beneficiation through new delamination techniques*. *App. Clay Sci.* 6, 155-170), viscosidad (Murray H.H., Lyons S.C. (1956) *Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite*. *Proc. 41th Nat. Conf. Clays Clay Miner.*, 4, 31-40; Velho & Gomes, 1991).

Los efectos del grado de orden estructural del caolín cuando se utiliza en la industria del papel fueron estudiados por
20 Murray & Lyons (1956) concluyendo que cuanto mayor es la perfección de los cristales de caolinita, el caolín es más adecuado para su empleo como estuco, y los cristales más desordenados son más adecuados para carga. Estos autores determinaron que la viscosidad de un caolín es menor cuanto mayor es el grado de orden estructural de la caolinita. Velho & Gomes (1991), también en relación con el uso del caolín en la industria del papel, indicaron que existe una relación directamente proporcional entre el grado de orden estructural de la caolinita y la blancura, e inversamente
25 proporcional con la viscosidad.

Los caolines para uso cerámico deben producir piezas blancas de alta resistencia mecánica después de la cocción a altas temperaturas (Loughbrough R. (1993) *Kaolin producers move upmarket*. *Industrial Minerals*. October 1993, 51-69). Las caolinitas de alto grado de orden estructural presentan menor plasticidad que las desordenadas, probablemente debido a que poseen cristales de menor espesor y dimensiones (Gomes, 1988). Chàvez & Johns (1995) también encontraron esta relación entre plasticidad/cristalinidad de una serie de muestras de arcillas plásticas altamente
30 illíticas.

En las industrias de plásticos, adhesivos y caucho, la utilidad del caolín se debe a que sustituye a las resinas como
35 carga más económica. Las características que debe cumplir son: tamaño de partícula fino y uniforme, baja adsorción de aceite y de humedad y buena facilidad de dispersión. Según Yvon *et al.* (1980) cuando un caolín se emplea como carga en la fabricación de caucho, la caolinita debe presentar el mayor grado de orden estructural posible. (Yvon J., Cases J.M., Lietard O., Garin P., Lhote F. (1980) *Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels chargés*. *Clay Minerals* 15: 351-368).

En la fabricación de pinturas el caolín es un material competitivo con otros productos en cuanto a blancura y
40 capacidad hidrofílica, aunque no llega a conseguir por sí sólo el poder cubriente de otros pigmentos blancos. En esta industria deben utilizarse caolines que tengan caolinita de alto grado de orden estructural, ya que la blancura es directamente proporcional al mismo (Velho & Gomes, 1991).

En la industria farmacéutica se utiliza como inerte en cosméticos y como elemento activo en absorbentes estomacales. La importancia del control del grado de orden estructural de la caolinita en esta industria, fue puesta de manifiesto por Delgado *et al.* (1994) (Delgado R., Delgado G., Ruiz A., Gallardo V., Gamiz E. *The crystallinity of several Spanish kaolins: Correlation with sodium amylobarbitone release*” *Clay Minerals*, 29: 785-797), ya que controlando el tamaño
50 de partícula y la composición mineralógica, junto con el grado de orden estructural de la caolinita, que actúa como excipiente, se puede regular la liberación retardada del principio activo.

De todo esto se deduce la importancia de controlar a nivel industrial el grado de orden estructural de la caolinita, evaluar los cambios provocados en la caolinita por efecto de la presión de confinamiento en ausencia/presencia de
55 agua, y relacionar los resultados obtenidos con propiedades de interés industrial de los caolines.

Descripción de las figuras

60 Figura 1.- Esquema de prensado isostático.

Se trata de introducir el caolín en una bolsa de goma y ésta a su vez en un recipiente lleno de un agua sobre el que se ejerce presión mediante una bomba. La presión es ejercida sobre el caolín en todas las direcciones, por lo que se denomina de confinamiento. El tiempo hasta conseguir la presión final ha sido de 1 minuto y se ha mantenido hasta 1, el rango de presiones seleccionadas ha sido de 1000, 1700, 2500 y 4000 kg/cm².

65 Figura 2.- Porcentaje de variación del índice de Hinckley de caolines sometidos a presión en ausencia (a) y presencia (b) de agua.

Figura 3.- Porcentaje de variación del índice de Aparicio-Galán-Ferrell de caolines sometidos a presión en ausencia (a) y presencia (b) de agua.

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención consiste en el prensado isostático con presencia/ausencia de agua como variable esencial durante el tratamiento industrial de un caolín, dado que condiciona el grado de orden estructural de la caolinita, así como la morfología, tamaño de partícula y superficie específica. La introducción de una fase de prensado isostático en el tratamiento industrial de caolines, y el control de la presencia/ausencia de agua durante dicha fase, permite modificar propiedades de interés industrial en los caolines.

En concreto el tratamiento industrial del caolín consta de las siguientes etapas::

- a) dispersión,
- b) eliminación de fracción $> 44 \mu\text{m}$,
- c) separación de fracciones por centrifugación.
- d) deslaminación de fracciones gruesas y fraccionamiento por centrifugación,
- e) separación de impurezas por flotación, floculación o separador magnético en el caolín fino
- f) tratamiento químico
- g) filtración, con la eliminación de agua y sales hasta una concentración del 60% en sólidos
- h) el secado, pulverizado o formación de barbotinas de alta concentración (70% en sólidos)
- i) envasado

Para la realización de la invención propuesta, hay que introducir una fase de prensado isostático (o de confinamiento) posterior a la etapa de tratamiento químico, estableciendo en dicha fase como parámetro esencial el control de la presencia/ausencia de agua mezclada con el caolín, variando la proporción de agua de 1:1 a 10:1 agua:caolín. El sistema seleccionado debe permitir que la presión se ejerza de manera similar en todas las direcciones sobre el caolín, para lo cual éste se introduce (con o sin agua) en una bolsa de goma y ésta dentro del seno de un recipiente lleno de agua, sobre el que se ejerce una presión (1000, 1700, 2500 y 4000 kg/cm²). La temperatura durante la fase de prensado puede oscilar entre temperatura ambiente y 300°C. El tiempo hasta conseguir la presión final ha sido de 1 minuto y se ha mantenido a presión final durante 10 minutos. El efecto provocado por las presiones ejercidas se ha determinado en la medida del grado de orden estructural de la caolinita, superficie específica BET y morfología por microscopía electrónica de barrido y transmisión.

Se ha comprobado que la presencia/ausencia de agua controla las variaciones provocadas por la presión de confinamiento reflejándose esta influencia en variaciones estructurales de la caolinita, y cambios en la morfología, el tamaño de partícula y la superficie específica BET, que son propiedades técnicas de gran valor en las industrias papelera, cerámica, pinturas, plásticos y caucho, por lo que los resultados obtenidos pueden ser aprovechados en las industrias para la mejora de estas propiedades cuando interese según los requerimientos del producto deseado.

En concreto la ausencia de agua durante el proceso de prensado produce una disminución del grado de orden estructural, un aumento de la superficie específica y una pérdida de la morfología pseudo-hexagonal unido a un redondeamiento de bordes de los cristales y disminución del tamaño de partícula. Por el contrario la presencia de agua durante el proceso de prensado provoca que se mantenga el grado de orden estructural de la caolinita y en algunos casos que se aumente, una disminución de la superficie específica y que se mantenga el tamaño de los cristales y la morfología pseudo-hexagonal.

Los resultados obtenidos demuestran que la introducción de una fase de prensado isostático en el proceso de tratamiento industrial del caolín permite modificar propiedades de interés tecnológico, mediante el control de la presencia/ausencia de agua, ya que el efecto de la presión sobre las propiedades depende de la presencia de este fluido.

Las propiedades físicas y físico-química del caolín dependen en gran medida de las propiedades de la caolinita, tales como forma y tamaño de sus partículas, distribución granulométrica y grado de orden estructural. Todo ello condiciona la aplicación del caolín como roca industrial.

Por ejemplo en la industria del papel cuanto mayor es la perfección de los cristales de caolinita, el caolín es más adecuado para su empleo como estuco, y los cristales más desordenados son más adecuados para carga. En relación con la aplicación de caolines en cerámica, se ha comprobado que las caolinitas de alto grado de orden estructural presentan menor plasticidad que las desordenadas, probablemente debido a que poseen cristales de menor espesor y dimensiones, además las cerámicas realizadas con caolinitas desordenadas presentan mayor transparencia que las efectuadas con caolinitas ordenadas. En las industrias de plásticos, adhesivos y caucho, las características que

debe cumplir son: tamaño de partícula fino y uniforme, baja adsorción de aceite y de humedad y buena facilidad de dispersión; además cuando un caolín se emplea como carga en la fabricación de caucho, la caolinita debe presentar el mayor grado de orden estructural posible.

5 En la fabricación de pinturas deben utilizarse caolines que tengan caolinita de alto grado de orden estructural, ya que la blancura es directamente proporcional al mismo. Finalmente, en la industria farmacéutica se utiliza como inerte en cosméticos y como elemento activo en absorbentes estomacales, y por ejemplo controlando el tamaño de partícula y la composición mineralógica, junto con el grado de orden estructural de la caolinita, cuando actúa como excipiente, se puede regular la liberación retardada del principio activo.

10 Además se ha comprobado que existe una relación directamente proporcional entre el grado de orden estructural de la caolinita y la blancura, e inversamente proporcional con la viscosidad.

15 De todo esto se deduce la importancia de controlar a nivel industrial el grado de orden estructural de la caolinita, es por ello que este trabajo de investigación se basa en evaluar los cambios provocados en la caolinita por efecto de la presión de confinamiento en ausencia/presencia de agua, y relacionar los resultados obtenidos con propiedades de interés industrial de los caolines.

20 En concreto con la investigación realizada se ha comprobado que la ausencia de agua durante el proceso de prensado produce una disminución del grado de orden estructural, un aumento de la superficie específica BET y una pérdida de la morfología pseudo-hexagonal unido a un redondeamiento de bordes de los cristales y disminución del tamaño de partícula. Por el contrario la presencia de agua (en proporción 1:1) durante el proceso de prensado provoca que se mantenga e incluso aumente el grado de orden estructural de la caolinita, una disminución de la superficie específica BET y que se mantenga el tamaño de los cristales y la morfología pseudo-hexagonal.

25 **Modo de realización de la invención**

Para la realización de la presente invención se han seleccionado seis caolines de diferente grado de orden estructural, la mayoría de ellos utilizados en cerámica, carga en papel, plástico y pinturas y como estucado en papel.

30 Estos caolines una vez caracterizados desde punto de vista químico, mineralógico, morfológico se han sometido a un tratamiento de prensado isostático, en el que el efecto de la presión es similar en todas las direcciones. El caolín (con o sin agua) se ha introducido en una bolsa de plástico y dentro del seno de un recipiente lleno de agua en el cual se ha sometido a presión según se indica en la figura 1. El tiempo hasta conseguir la presión final ha sido de 1 minuto y se ha mantenido a presión final durante diez minutos; el rango de presiones seleccionado ha sido de 1000, 1700, 2500 y 4000 kg/cm².

35 El efecto provocado por las presiones ejercidas se ha determinado en la medida del grado de orden estructural de la caolinita, superficie específica BET y morfología por microscopía electrónica de barrido y transmisión. El grado de orden estructural de la caolinita se ha determinado por difracción de rayos-X (índices de Hinckley, 1963 y de Aparicio-Galán-Ferrell, 2001; y por medida del sistema experto de Plançon & Zacharie, 1990).

40 La presión ejercida en ausencia de agua produce una reducción del grado de orden de la caolinita, especialmente asociado a desplazamientos interlaminares del tipo b/3 (banda 02/, 20° - 23° 2θ Cu $K\alpha$), por el contrario si se introduce el caolín mezclado con agua (en proporción 1:1) el grado de orden estructural se mantiene e incluso aumenta, como demuestran los resultados obtenidos de la medida de los índices de Hinckley y Aparicio-Galán-Ferrell (Figuras 2 y 3). En estas figuras se aprecia que el porcentaje de variación de los índices de Hinckley y Aparicio-Galán-Ferrell, en ausencia de agua indica el paso de caolinita de alto grado de orden estructural a caolinita de grado de orden estructural medio o bajo, produciéndose una disminución que oscila entre el 30% y 50%. Por el contrario, la presencia de agua (proporción 1:1) mantiene el grado de orden estructural alto en todos los casos, produciéndose además a partir de 1000 Kg/cm² un incremento significativo del mismo, especialmente de acuerdo con el índice de Aparicio-Galán-Ferrell que a 4000 kg/cm² ha aumentado entre un 20 y 50% en los caolines estudiados (Figura 3b).

45 Estos resultados, especialmente los obtenidos con el índice de Aparicio-Galán-Ferrell, están de acuerdo con los obtenidos mediante el sistema experto de Plançon & Zacharie, ya que el porcentaje de fase bien cristalizada disminuye durante el prensado en seco y aumenta con el prensado en húmedo.

50 Paralelamente la superficie específica BET de la caolinita aumenta (en un rango comprendido entre 2% y 10%) en ausencia de agua y se mantiene o disminuye ligeramente (en un rango comprendido entre 2% y 5%) en presencia de agua. En relación con la morfología la presión ejercida en seco produce que los cristales pierdan su morfología pseudo-hexagonal, que los bordes se redondeen y que los agregados de cristales de caolinita vermiculares o tipo libro se fracturen. Por el contrario al introducir agua en el sistema la morfología no sufre aparentemente ningún cambio y el tamaño de partícula no disminuye. Estos efectos provocados en la morfología pueden ser utilizados para la mejora de procesos de deslaminación que se realizan en los caolines.

65 En conclusión, los resultados obtenidos demuestran que la introducción de una fase de prensado isostático en el proceso de tratamiento industrial del caolín permite modificar propiedades de interés tecnológico, mediante el control de la presencia/ausencia de agua, ya que el efecto de la presión sobre las propiedades depende de la presencia de este fluido.

ES 2 282 015 B2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento del caolín que incluye las etapas de:

- a) dispersión,
- b) eliminación de fracción $> 44 \mu\text{m}$,
- c) separación de fracciones por centrifugación.
- d) deslaminación de fracciones gruesas y fraccionamiento por centrifugación,
- e) separación de impurezas por flotación, floculación o separador magnético en el caolín fino
- f) tratamiento químico
- g) filtración, con la eliminación de agua y sales hasta una concentración del 60% en sólidos
- h) el secado, pulverizado o formación de barbotinas de alta concentración (70% en sólidos)
- i) envasado

y **caracterizado** porque se somete a prensado isostático.

2. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicación 1 **caracterizado** porque el prensado isostático tiene lugar posteriormente al tratamiento químico y antes que la filtración.

3. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque la etapa de prensado isostático se realiza en presencia de agua en proporciones agua/caolín comprendidas entre 1:1 y 10:1.

4. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque la etapa de prensado isostático se realiza en ausencia de agua.

5. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque la etapa de prensado isostático se realiza a presión comprendida entre 1000 y 4000 kg/cm², manteniéndose la presión máxima durante 10 minuto.

6. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque la etapa de prensado isostático se realiza a temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 300°C.

7. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicaciones 1 a 3, 5 y 6 **caracterizado** porque cuando el prensado isostático se realiza en presencia de agua,

- a. el grado de orden estructural del caolín se incrementa en un rango comprendido entre 20% y 50%
- b. la superficie específica BET disminuye en un rango comprendido entre 2% y 5%

8. Procedimiento para el tratamiento del caolín según reivindicaciones 1, 2, 4 a 6 **caracterizado** porque cuando el prensado isostático se realiza en ausencia de agua,

- a. el grado de orden estructural del caolín disminuye en un rango comprendido entre 30% y 50%
- b. la superficie específica BET aumenta en un rango comprendido entre 2% y 10%
- c. el tamaño de partícula disminuye
- d. se produce una pérdida de la morfología inicial del caolín.

9. Utilización del caolín obtenido mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, 5, 6 y 7 como estuco en la industria del papel y en la fabricación de caucho y pintura.

10. Utilización del caolín obtenido mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 4 a 6 y 8 como carga en la industria del papel y en la fabricación de cerámica.

FIGURAS

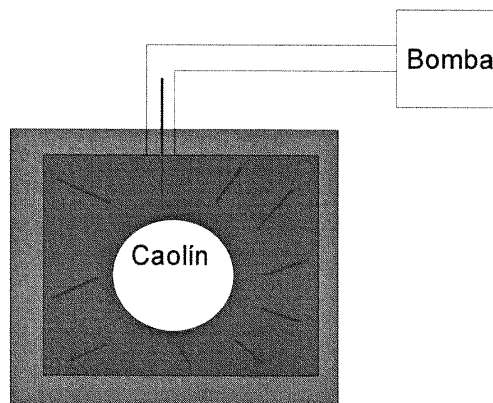


Figura 1

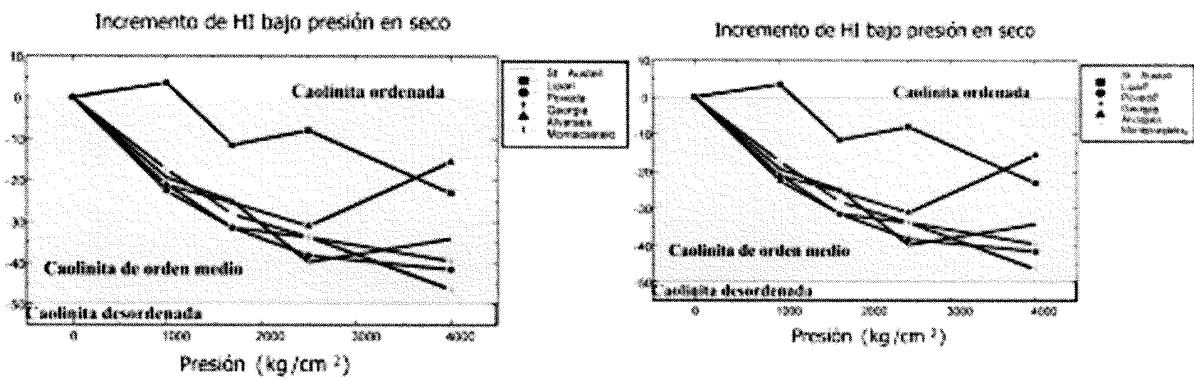


Figura 2

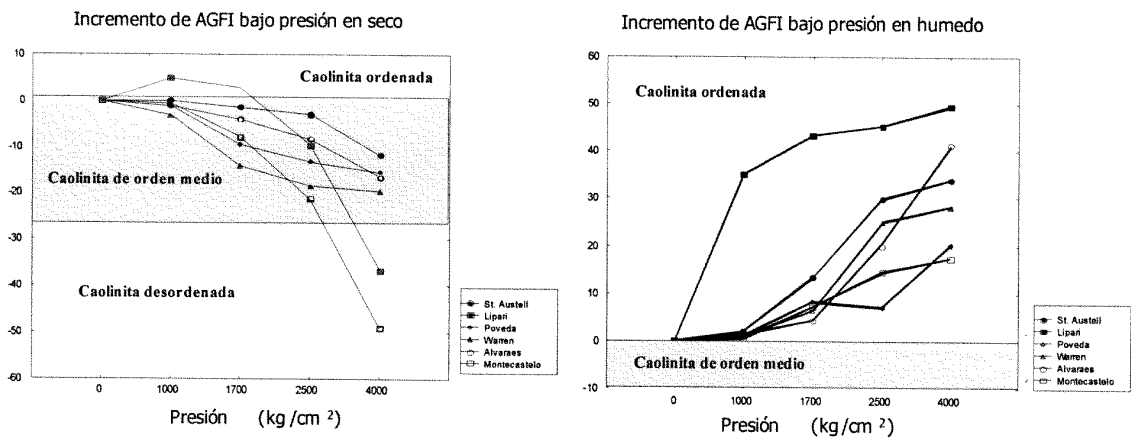


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 282 015

② Nº de solicitud: 200501389

③ Fecha de presentación de la solicitud: **06.06.2005**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C04B 33/04** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 9302987 A1 (ECC AMERICA INC.) 18.02.1993, reivindicación 1.	1-10
A	ES 8502666 A1 (ANGLO-AMERICAN CLAYS CORP.) 16.04.1985, reivindicación 1.	1-10
A	US 5593490 A (ETHERIDGE et al.) 14.01.1997, reivindicaciones 1-3.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.08.2007

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1