

198916

24



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

198916

por "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS SOLIDECEZ A HUMEDAD, DE COLORACIONES Y ESTAMPACIONES, OBTENIDAS A BASE DE COLORANTES HIDROSOLUBLES", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se puede mejorar las solidez de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de colorantes directos hidrosolubles de la indole, cuya hidrosolubilidad es determinada por la presencia de grupos de ácido sulfónico, o -carboxilo, si son tratadas posteriormente con soluciones acuosas conteniendo productos de condensación de aldehidos con

5.

a) biguanidacompuestos, conteniendo, a lo menos, dos radicales de biguanida enlazados con un radical alifático, o cicloalifático, o con

10.

b) sus productos de substitución, en tanto que estos productos de condensación son preparados en medio neutro o de reacción alcalina, o productos de condensación de aldehidos con

15.

c) compuestos similares a biguanidas, como resultan accesibles por calentamiento de dicianidamida con sales de aminas

198916

24



alifáticas o cicloalifáticas que presentan, a lo menos, dos grupos amino primarios o secundarios.

Como se ha encontrado, además, puede combinarse dicho tratamiento con un tratamiento posterior a base de compuestos de cobre hidrosolubles.

5.

De este modo es mejorada la solidez a agua y lavado de las coloraciones y estampaciones.

Las coloraciones y estampaciones, cuyas propiedades de solidez han de mejorarse según el presente procedimiento, pueden ser producidas sobre cualquier material, por ejemplo, animal, como lana o seda, pero particularmente sobre material fibroso celulósico, como algodón, lino, seda artificial, y lana celulósica a base de celulosa regenerada, etc. Para su obtención son empleados colorantes directos que son solubles

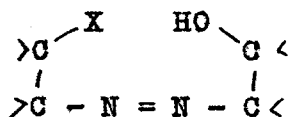
10.

en agua, o respectivamente, en los baños tintóreos usuales, eventualmente ligeramente alcalinas (por ejemplo, alcalino-sódicos), o sea, asimismo, aquellos que contienen, eventualmente, metales ya en enlace complejo. Si llegan a aplicación en el tratamiento posterior según el invento, compuestos de

15.

cobre, pueden ser tratadas posteriormente, con ventaja particular, coloraciones y estampaciones de tales colorantes directos hidrosolubles, que contienen, a lo menos, una vez la agrupación atómica

20.



25.

en la molécula, a cuyo efecto el par de carbono, al cual está engarzado X pertenece a un componente de diazotación cíclico; el par de átomos de carbono, al cual está ligado el grupo -OH, a cualquier componente de copulación, significando X un grupo OH, o -COOH. Han sido utilizados, hasta

30.



el presente, colorantes de este tipo, en tanto que entran en consideración para fibras a base de celulosa, o respectivamente, celulosa regenerada, preponderantemente, o en forma de sus Cu-compuestos complejos para la tinte directa, o

5. como colorantes de cuprificación posterior, a cuyo efecto se lleva a cabo en el caso citado en último lugar, el tratamiento posterior de las coloraciones con medios que oeden cobre, o en un segundo baño, por ejemplo, en solución ligeramente ácida, o directamente en el baño tintóreo alcalino mismo, En comparación con estos métodos operatorios conocidos, se distingue el nuevo procedimiento por el hecho que se logran, en general, coloraciones con solidez a humedad mejoradas.
- 10.

15. Eventualmente pueden contener en la molécula los colorantes directos utilizados, además de la agrupación atómica de la constitución antes reseñada, aún ulteriores agrupaciones atómicas que forman complejos metálicos, como por ejemplo, la agrupación de ácido salicílico.

20. Como aldehído se presta, para la preparación de los productos de condensación a aplicar según la invención, en primer lugar, formaldehído. Pero entran en consideración, asimismo, otros aldehídos, por ejemplo, acetaldehído.

25. Como biguanidacompuestos, conteniendo a lo menos 2 radicales de biguanida enlazados con un radical alifático o cicloalifático, pueden utilizarse, por ejemplo, las biguanidas que se derivan de di- o poliaminas alifáticas, o cicloalifáticas. Se cita a título de ejemplo, etilen-dibiguanida, 1.3-propilendibiguanida, 1.6-hexametilendibiguanida, además, 1.4-ciclohexilen-dibiguanida. Como productos de substitución
30. de los biguanidacompuestos citados pueden utilizarse, por ejem

198916 24



- plo, los productos de substitución alquílicos u -oxialquílicos de los mismos. Representan un material de partida particularmente apropiado, los obtenibles por calentamiento de diciandiamida con sales, por ejemplo, hidrocioruros o sulfatos, de aminas alifáticas o cicloalifáticas que presentan, a lo menos, 2 grupos amino primarios o secundarios. Estos materiales de partida pueden obtenerse por calentamiento de los componentes a, por ejemplo, 140-250°. Por regla general tiene lugar con este calentamiento una disociación de amoniaco. Se ha de destacar, particularmente, el producto de transposición de 2 moles de diciandiamida con 1 mol de hidrocioruro de etilendiamina, como es obtenido, si se calientan estos componentes a 200-250°. En lugar de sales de diaminas alifáticas, pueden emplearse, asimismo, sales, por ejemplo, cloruros, de polialquilenpoliaminas, como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, o de polialquilenpoliamidas de peso molecular todavía más elevado. Como sales que han de calentarse con diciandiamida, pueden utilizarse, asimismo, sales de poliaminas, como resultan obtenibles, si se calienta etilendihalogenuros o diclorohidridinas de glicerina con amoniaco o aminas, por ejemplo, alcanolaminas, como monoetanolamina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como productos de condensación de los compuestos relacionados al principio bajo a) - c) con aldehidos, particularmente formaldehido, resultan particularmente adecuados para el presente procedimiento aquellos que han sido preparados con más de 1 mol. por ejemplo, 2-6 moles o más de aldehido, referido a 1 mol de los compuestos citados bajo a) - c).
- 25.

- Para la preparación de los productos de condensación a aplicar conforme al invento, de los aldehidos con los com
- 30.

198916



- puestos indicados al principio bajo a) - c), pueden ser condensados los componentes por sí solos -eventualmente en presencia de un disolvente- o con adición de una sustancia de reacción alcalina, en el calor, por ejemplo, a una temperatura que rebasa los 70°, de preferencia a 90-100°. Los productos a base de los aldehidos y los compuestos mencionados al principio bajo c), pueden obtenerse, asimismo, con adición de un ácido. Como ácidos a adicionar se prestan ácidos inorgánicos, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o ácidos orgánicos hidrosolubles, especialmente ácidos grasos de bajo peso molecular, como ácido fórmico o ácido acético. Como sustancias de reacción alcalina que pueden añadirse a la mezcla reaccional, entran en consideración, ante todo, hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos. La cantidad de la sustancia de reacción ácida o alcalina adicionada, puede oscilar dentro de amplios límites. La condensación puede llevarse a cabo, eventualmente, asimismo bajo presión. La duración de la reacción depende de la temperatura reaccional y de la facilidad, con la cual reaccionan los materiales de salida. De ordinario basta con un breve calentamiento a, aproximadamente, 90-100°. Productos de condensación particularmente apropiados, resultan accesibles por breve calentamiento de los compuestos reseñados al principio bajo a) - c) con formaldehido en solución ligera, débilmente alcalina. Si se lleva a cabo la condensación en presencia de disolventes, como por ejemplo, agua, entonces conviene separar éstos bajo presión disminuida para la obtención de preparaciones concentradas.
- El tratamiento posterior según el invento de las coloraciones y estampaciones con las soluciones acuosas de los productos de condensación citados, que pueden ser, por ejem-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

198916

24 JUN 1955



plo, al 0.05 - 0.4 por ciento, puede efectuarse a temperatura ambiente o a temperatura aumentada, por ejemplo, a 70-75°

Los baños de tratamiento posterior pueden contener, además de los productos de condensación mencionados, asimis-

5. mo, sales de cobre, solubles, por ejemplo, sulfato de cobre, formiato de cobre, o acetato de cobre. El empleo simultáneo de sales de cobre surte en muchos casos el efecto que un perjuicio de la solidez a la acción de la luz de las coloraciones o estampaciones, eventualmente determinada por los productos de condensación citados, no se va manifestando, o solamente en grado reducido. La adición de compuestos de cobre puede tener, asimismo, una influencia favorable en la mejora de la solidez al lavado.

15. En vez de las sales de cobre citadas de ácidos inorgánicos u orgánicos, se puede tomar recurso también a sales de cobre complejas, hidrosolubles. Se citan entre ellas, sales de complejo de cobre conteniendo, por ejemplo, amoníaco o aminas, como trimetilamina, trietanolamina, etilendiamina, piridina, u 8-aminoquinolina, por ejemplo, formiatos, acetatos, sulfatos, cloruros, o nitratos complejos. Entre ellos pueden citarse los siguientes:

20. Acetato de tetrammina-cobre-II, sulfato de tetrammina-cobre-II, sulfamato de tetrammina-cobre-II, nitrato de tetrammina-cobre-II, acetato de dietilendiamina-cobre-II, además el compuesto complejo a base de acetato de cobre-II y trietanolamina. Además entran en consideración compuestos de cobre complejos de ácidos oxicarboxílicos, como ácido glicólico, ácido láctico, o ácido tártrico, por ejemplo, tartrato de cobre-sodio (en disolución conocido como solución de Fehling).
- 25.
- 30.



El empleo de sales de cobre complejas en lugar de no complejas, puede ofrecer la ventaja de que la solidez al lavado es más intensamente mejorada, o que el perjuicio de la solidez a la acción de la luz, eventualmente determinada por los productos de condensación mencionados, resulta menos marcadamente sensible que al tomar recurso a sales de cobre no complejas.

5.

Los complejos de cobre pueden ser llevados a reacción, en vez de conjuntamente con los mencionados productos de condensación, asimismo, después del tratamiento con los productos de condensación, en un baño particular. Sin embargo, se dará en general la preferencia al tratamiento posterior en un solo baño, a causa de la sencillez más grande.

10.

Si han de llegar a aplicación sales de cobre complejas juntamente con los productos de condensación a base de aldehído, los productos de condensación y los compuesto de cobre complejos, pueden ser disueltos en agua para la preparación de los baños de tratamiento posterior. Pero también pueden prepararse soluciones acuosas de los compuestos de cobre complejos, de modo que se adicionan compuestos que forman complejos como amoníaco o aminas, a la solución acuosa de las sales de cobre no complejas.

15.

20.

Para la preparación de baños de tratamiento posterior que contienen compuestos de cobre, se puede partir, asimismo, de mezclas que contienen, al lado de los productos de condensación citados, aún compuestos de cobre (no complejos o complejos).

25.

El presente procedimiento resulta, asimismo, apropiado para encontrar aplicación, simultáneamente, con un apresto a prueba de arrugamiento. Al efecto se puede disolver los

30.



5. productos de condensación, o los productos de condensación juntamente con sales de cobre, en los baños de apresto a prueba de arrugamiento. A base de esta aplicación simultánea se obtiene un material que queda aprestado a prueba de arrugamiento, y cuya coloración presenta una elevada solidez a aguja y lavado.

10. En los siguientes Ejemplos, partes significan partes en peso, si no se observa lo contrario; la relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que la entre el kilogramo y el litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

15. 100 partes de tejido de algodón que está teñido con un 0.95 por ciento del colorante obtenible a base de ácido dehidrotiotoluidinsulfónico diazotado y ácido acetoacético-o-anisidida, que tinte en amarillo, es tratado posteriormente durante media hora a 30° en un baño que es preparado por disolución de 2 partes del producto de condensación a base de formaldehído, abajo descrito, en 3.000 partes de agua.

20. Seguidamente el tejido es deshidratado y secado. Se logra de este modo una esencial mejora de la solidez al agua de la coloración.

El producto de condensación, arriba mencionada, puede obtenerse del modo siguiente:

25. 20 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 25.3 partes de dicianidamida son mezcladas entre sí y calentadas dentro de, aproximadamente, una hora, a 250°. Tan pronto que la mezcla reaccional empieza a licuarse es agitada la misma. En el calor tiene lugar una notable disociación de amoníaco.

30. Después del enfriamiento se disuelven 10 partes del producto



de condensación obtenido de esta manera en el calor en 10.8 partes de solución de formaldehído al 36.8 por ciento en peso, y 9 partes de agua. Por adición de aproximadamente 0,8 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, es graduado el vapor pH a alrededor de 9. Se calienta durante 10 minutos a 90-95° y se seca la solución, así obtenida, a 50-55°, bajo presión disminuida. Se obtiene una masa sólida, incolora, que resulta fácilmente soluble en agua.

5.

10.

EJEMPLO 2.

Se procede con arreglo a las indicaciones del Ejemplo 1, pero se utiliza una coloración al 1,0 por ciento, del colorante preparado por copulación de ácido 4-aminoazobenzol-4'-sulfónico diazotado con ácido 2-(3'-acetilamino)-benzoil-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, sobre tejido de algodón. La coloración obtenida de esta forma presenta una solidez al agua mucho más buena que la colocación no tratada.

15.

EJEMPLO 3.

Se procede conforme a las indicaciones del Ejemplo 1, pero se emplea el producto de condensación descrito a continuación.

20.

15 partes en peso de trihidrocloruro de dietilentríamina son calentadas con 11.9 partes de dicianidamida dentro de alrededor de una hora a 250°, agitando la mezcla reaccional tan pronto como se fluidifica. Al calentarse se disocia do amoníaco.

25.

15 partes del producto de condensación obtenido de esta manera, son disueltas en 12.9 partes de solución de formaldehído al 36.8 por ciento en peso, a aproximadamente 50°, graduando al efecto el vapor pH por adición de 1.6 par

30.

198916



tes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, a más o menos 9.3. Se calienta durante 10 minutos a 90-95°, secando seguidamente la solución reaccional obtenida, aproximadamente a 50-55°, bajo presión disminuida. Queda remanente un residuo sólido, pulverizable, que resulta soluble en el agua.

5.

La coloración, posteriormente tratada con el producto anterior, presenta solideces a humedad, esencialmente mejoradas, particularmente una solidez aumentada al agua.

EJEMPLO 4.

10.

100 partes de tejido de lana celulósica que está teñida con un 0.6 por ciento del colorante, obtenible por copulación de 1 mol. de 4.4'-diamino-3.3-dioxidifenilo tetrazotado con 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, es saturado con una solución acuosa que por litro

15.

contiene 150 g. de dimetilolurea, 5 g. de cloruro de amonio, 9 g. del producto de condensación descrito en el Ejemplo 1, y 6 g. de acetato de cobre. Una vez exprimido, es secado el tejido, calentado a 140°, durante 10 minutos, y seguidamente, lavado a 40° durante 10 minutos, con una proporción de baño

20.

de 1 : 30, con una solución que contiene por litro 4 g. de carbonato sódico y 0.5 g. de un producto de lavar sintético. Seguidamente es aclarado el tejido y secado. De esta manera se obtiene un material que queda aprestado a prueba de arrugamiento, y cuya coloración presenta una elevada solidez al

25.

lavado.

EJEMPLO 5.

Se procede de acuerdo con las indicaciones en el Ejemplo 4, pero utilizando el producto de condensación de formaldehído descrito en el Ejemplo 3. De este modo es obtenido un material que queda aprestado a prueba de arrugamien-

30.



to, y cuya coloración presenta una elevada solidez a la hu
medad.

EJEMPLO 6.

5. Se procede según las indicaciones en el Ejemplo 1,
pero utilizando el producto de condensación descrito a con-
tinuación.

10. 15 partes del producto de condensación descrito en
el Ejemplo 1, de dihidrocloruro de etilendiamina con dician-
diamida, son disueltas en el calor en 16.3 partes de solu-
ción de formaldehído al 36.8 por ciento en peso, y 14 partes
de agua. Se adicionan 2 partes de ácido acético glacial, ca-
lentando durante 6 horas bajo reflujo, a 90-95°. Después del
secado a 50-55°, bajo presión disminuida, presenta el produc-
to reaccional una masa sólida, viscosa, que está soluble en
15. el agua.

La coloración, posteriormente tratada con el producto
anterior, presenta solidez a la humedad, esencialmente mejo-
radas.

EJEMPLO 7.

20. Se procede conforme a las indicaciones en el Ejemplo
1, pero utilizando el producto de condensación descrito a con-
tinuación.

25. 20 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 25
partes de diciandiamida, son mantenidas tanto tiempo a 140-
150°, hasta que se ha originado una fusión. Esta es calentada
dentro de aproximadamente una hora a 200° y mantenida durante
7 horas a 200-205°. 18 partes del producto de condensación,
obtenido de esta forma, son disueltas a 65-70° en 33 partes
de solución de formaldehído al 36.8 por ciento, después de
30. lo cual se calienta 5 horas bajo agitación a 70-75°. La so



lución es secada a 50-60°, bajo presión disminuida. Se obtiene una masa sólida, incolora, que resulta fácilmente soluble en agua.

5. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a cuyo fin podrán empleando los medios manuales o mecánicos más adecuados, con las temperaturas, tiempos y proporciones más convenientes: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

N O T A

- Descrito el objeto de la invención, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 58.838, depositada el día 20 de julio de 1950, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:
- 15.

1ª.- Procedimiento para mejorar las solidesces a humedad, de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de colorantes hidrosolubles, cuya solubilidad al agua es determinada por la presencia de grupos de ácido sulfónicos, o -carboxilo, caracterizado porque son tratadas posteriormente con soluciones acuosas conteniendo productos de condensación a base de aldehidos, con

20.

a) biguanidacompuestos que contienen, a lo menos, 2 radicales de biguanida enlazados con un radical alifático, o cicloalifático, o con

25.

b) sus productos de substitución, con tal que estos

198916



c) compuestos similares a biguanida, como resultan accesibles por calentamiento de diciandiamida con sales de aminas alifáticas, o cicloalifáticas, que presentan a lo menos 2 grupos amino primarios o secundarios.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se combina este tratamiento con un tratamiento posterior con compuestos de cobre hidrosolubles.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza productos de condensación de aldehidos y compuestos de la indole como están transcritos en la Reivindicación 1ª, bajo a).

15. 4ª.- Procedimiento según las Reivindicaciones que preceden, caracterizado porque se emplea productos de condensación de aldehidos y compuestos de la indole como están descritos en la Reivindicación 1ª, bajo b).

5ª.- Procedimiento según las Reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utiliza productos de condensación de aldehidos y compuestos de la indole como están descritos en la Reivindicación de patente 1, bajo c).

20. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, y 5ª, caracterizado porque se utiliza productos de condensación a base de formaldehido y combinaciones que resultan obtenibles por calentamiento de diciandiamida y sales de aminas alifáticas, que presentan 2 grupos amino-primarios.

25. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 5ª y 6ª, caracterizado porque se emplea productos de condensación, preparados en presencia de materias de reacción alcalina, a base de 2-6 moles de formaldehido y 1 mol de un compuesto que resultan obtenibles por calentamiento de diciandiamida y sales de aminas alifáticas que presentan 2 grupos amino primarios-

30.

198916



5. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, 5, 6 y 7, caracterizado porque se utiliza un producto de condensación preparado en presencia de lejía de sosa a 90-95°, de aproximadamente 4 moles de formaldehído y 1 mol de un compuesto que es obtenible por calentamiento de 2 moles de diciandiamida y 1 mol de diclorohidrato de etilendiamina a 200-250°.
10. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2ª-8ª, caracterizado porque se emplea baños de tratamiento posterior, que contienen simultáneamente compuestos de cobre hidrosolubles y productos de condensación de aldehídos.
15. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2ª-9, caracterizado porque se emplea como compuestos de cobre, sales hidrosolubles de ácidos grasos inferiores.
15. 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2ª-9ª, caracterizado porque se emplea como compuestos de cobre compuestos de cobre complejos, hidrosolubles.
20. 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2ª-9ª, y 11, caracterizado porque se emplea como compuesto de cobre complejo acetato de tetrammina-cobre-II.
- 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo, simultáneamente, un apresto a prueba de arrugamiento.
25. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones que preceden, caracterizado porque se trata posteriormente coloraciones y estampaciones en materiales fibrosos que contienen celulosa, o celulosa regenerada.
30. 15ª.- Procedimiento para mejorar las solidez a humedad, de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de colorantes hidrosolubles, caracterizado por el hecho de que



las mezclas están constituidas a base de compuestos de cobre y de productos de condensación de aldehidos de la indole ca racterizada en las reivindicaciones 1 y 3 - 8, apropiadas pa ra llevar a la práctica el procedimiento, según las reivindi caciones 2-14.

5.

16. Procedimiento para mejorar las solideces a humedad, de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de coloran tes hidrosolubles, en el que las mezclas según la reivindica ción 15ª, se caracterizan porque contienen, aparte de com puesto de cobre hidrosolubles, los productos de condensación definidos en las reivindicaciones 3-8.

10.

17ª.- Procedimiento para mejorar las solideces a humedad, de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de coloran tes hidrosolubles, en el que el proceso para la preparación de los baños de tratamiento posterior apropiados, según las reivindicaciones 2ª-9ª, 11, 13 y 14ª, está caracterizado por que se disuelve en cualquier sucesión, en agua, sales de co bre no complejas y productos de condensación de la indole transcrita en las Reivindicaciones de patente 1, y 3-8, por una parte, y amoníaco o mezclas a base de sales de amonio y carbonatos alcalinos, o además aminas que forman complejo, por la otra.

15.

20.

18ª,- Procedimiento para mejorar las solideces a humedad, de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de coloran tes hidrosolubles, en el que los baños de tratamiento poste rior, apropiados para dicho procedimiento según las reivindi caciones de patente 2-12 y 14, están caracterizados por un contenido en compuestos de cobre disueltos y en productos de condensación de la indole transcrita en las reivindicaciones 1, y 3-8.

25.

30.



5. 19ª.- Procedimiento para mejorar las solideces a humedad de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de colorantes hidrosolubles, en el que los baños apropiados para dicho procedimiento, según la reivindicación 13ª, están caracterizados por un contenido en sustancias que producen un apresto a prueba de arrugamiento, y productos de condensación de la índole transcrita en las reivindicaciones 1ª y 3-8, eventualmente, en compuestos de cobre.

10. 20ª.- Procedimiento para mejorar las solideces a humedad, de coloraciones y estampaciones, obtenidas a base de colorantes hidrosolubles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciséis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 24 de julio de 1951.--

CIBA, Sociéte Anonyme.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.