



280186

280186

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COLGATE PALMOLIVE COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 300 Park Avenue, Nueva York, E.U.A. por:

"UN APARATO PARA SULFONAR UN COMPUESTO ORGANICO"

5 La presente invención se refiere a la sulfonación de compuestos orgánicos con trióxido de azufre. El término "sulfonación" se utiliza aquí incluyendo tanto la verdadera sulfonación como la sulfatación, con arreglo al uso común en el ramo de los detergentes.

La invención proporciona un procedimiento y aparato que permite la sulfonación de compuestos orgánicos dando buenos rendimientos de productos sulfonados de gran calidad.

10 Conforme a un aspecto de la invención, un procedimiento para sulfonar un compuesto orgánico comprende las eta-

280186



pas de hacer pasar el compuesto orgánico en fase líquida, tal como aquí se define, en forma de chorro anular libre desde una zona de presión relativamente alta a una zona de presión relativamente baja originando una zona de turbulencia en el líquido, e introducir en el centro del chorro anular una mezcla gaseosa de trióxido de azufre y gas inerte.

La transición desde la zona de presión relativamente alta a la zona de presión relativamente baja puede venir facilitada por un orificio anular, de modo que el paso del compuesto orgánico a través del orificio origina la zona de turbulencia corriente abajo del orificio.

Conforme a otro aspecto de la invención, un aparato para sulfonar un compuesto orgánico comprende: un pasaje dotado de un orificio que lo divide en una zona de presión relativamente alta y una zona de presión relativamente baja; una tobera que sobresale, a través del orificio, desde la zona de presión relativamente alta a la zona de presión relativamente baja; medios para hacer que el compuesto orgánico en fase líquida, tal como aquí se define, fluya a través del pasaje desde la zona de presión relativamente alta a la zona de presión relativamente baja; y medios para transportar una mezcla gaseosa de trióxido de azufre y un gas inerte, a través de la tobera, hasta la zona de presión relativamente baja.

En la expresión "compuesto orgánico en fase líquida" se tiene la intención de abarcar no solamente los compuesto orgánicos que son verdaderamente líquidos en las condiciones de reacción, sino también las soluciones, dispersiones y suspensiones de compuestos orgánicos que sean de carácter esencialmente líquido en las condiciones de reacción.

Todo compuesto orgánico susceptible de ser sulfonado



por el trióxido de azufre, estando en fase líquida como arriba se define, puede ser sometido al procedimiento y empleado en el aparato. Entre tales compuesto orgánicos se encuentran los alcoholes alifáticos saturados, los alcoholes polihídricos, los ácidos grasos saturados, las olefinas alifáticas, los hidrocarburos policíclicos aromáticos y las alquilolamidas de ácidos grasos. De particular importancia, entre los compuestos orgánicos que pueden ser sulfonados por el procedimiento o en el aparato, son los alquilbencenos, en especial los que contienen de 9 a 20 átomos de carbono en el grupo alquílico, los alcoholes que contienen de 5 a 20 átomos de carbono, y los productos de condensación de óxido de etileno u óxido de propileno obtenidos por condensación de 1 a 10 moles de óxido de etileno u óxido de propileno con un mol de un compuesto tal como un alquilfenol que contiene de 8 a 20 átomos de carbono en el grupo alquílico, o un alcohol o ácido graso que contiene de 9 a 20 átomos de carbono, o una alcanolamida de ácido graso que contiene de 9 a 20 átomos en el residuo de ácido graso y de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo de alcohol. También son adecuadas las mezclas de dos o más cualesquiera de los compuestos arriba citados.

El trióxido de azufre utilizado como agente de sulfonación puede obtenerse procedente de diversas fuentes. Por ejemplo, puede ser obtenido por vaporización de trióxido de azufre líquido, o bien del oleum o de otras fuentes de procedencia. El gas inerte empleado para diluir el trióxido de azufre puede ser aire, hidrógeno, nitrógeno, dióxido de azufre, dióxido de carbono o cualquier otro gas que sea inerte en el medio de reacción, o mezclas compatibles de los mismos. El término "inerte", aplicado al gas, quiere decir que no reaccionará con el trióxido de azufre, ni con el compuesto orgánico ni con el sulfonato. Puede

280186

22 133



reaccionar con los subproductos. Por ejemplo, el hidrógeno puede tener un efecto reductor sobre ciertos subproductos no deseables, que puedan tender a decolorar el sulfonato.

5 Al poner en práctica el procedimiento, los componentes reactivos pueden emplearse en cantidades o proporciones ampliamente variables. Ahora bien, para obtener buenos rendimientos de producto sulfonado de gran calidad, se prefiere utilizar el trióxido de azufre en una relación molar de 0,8 a 2,0 por mol equivalente de compuesto orgánico. Asimismo, la concen-
10 tración de trióxido de azufre en el gas inerte puede ser de aproximadamente 0,5% a 50,0%, y preferentemente de 5,0% a 20,0%, en volumen, basada en el volumen de la mezcla gaseosa y calculada a una atmósfera de presión absoluta (1 ata) y a la temperatura ambiente. En la zona de turbulencia, la relación de
15 mezcla gaseosa y compuesto orgánico está comprendida preferiblemente entre 0,5:1 y 20:1 volumen. Aun cuando estos límites no son críticos, los mejores resultados se logran llevando a cabo el procedimiento dentro de ellos.

20 La temperatura de reacción entre el trióxido de azufre y el compuesto orgánico puede variar asimismo entre amplios límites. Como la reacción es exotérmica, hay que tener cuidado de prevenir la carbonización, que afectaría adversamente al color. La temperatura no ha de exceder de 80°C. Los componentes reactivos pueden introducirse en los pasajes a la temperatura
25 ambiente, a menos que el compuesto orgánico no esté en fase líquida a esta temperatura. Cuando el compuesto orgánico es sólido a la temperatura ambiente, puede ser fundido por medio de una disposición de precaldeo, y transportado al primer pasaje a una temperatura elevada que lo mantenga en forma líquida, o
30 bien puede ser disuelto o puesto en dispersión en un disolven-

280186

22



te o vehículo líquido.

En una forma de la invención, al menos una parte del producto de reacción es devuelta a la zona de presión relativamente alta, a fin de mejorar el rendimiento global. Es conveniente enfriar los productos de reacción que se devuelven, para

5

Cuando se devuelve el producto de reacción, éste puede ser mezclado con gas inerte (como aire o nitrógeno secos), por ejemplo, inyectando aire en la tubería de retorno del producto de reacción. Las burbujas de gas inerte en el líquido se dilatan al disminuir la presión cuando éste entra en la zona de presión relativamente baja, y aumentan la turbulencia.

10

La turbulencia puede ser asimismo acrecentada previendo un orificio de bordes afilados.

15

La invención puede llevarse a la práctica de diversas maneras, y a continuación se describirá, a título de ejemplo no limitativo, una forma específica de realización de aquella, con referencia al dibujo esquemático adjunto, que representa una forma de aparato conforme a la invención, estando en sección la parte superior del dibujo, y a mayor escala que la parte inferior.

20

El aparato ilustrado comprende un recipiente de reacción que consta de un primer pasaje 11 dotado de una planta de orificio 12 que lo divide en una zona 13 de presión relativamente alta y una zona 14 de presión relativamente baja. Hay un segundo pasaje 15 conectado a una fuente de suministro de trióxido de azufre y gas inerte, y que termina en una tobera 16, la cual sobresale ligeramente más allá del orificio 17 de la placa 12. Debido a la presencia de la tobera 16, el orificio 17 es anular, y de borde afilado para provocar o favorecer la turbulencia. Un conducto 18 transporta el compuesto orgánico a la zona 13 de pre-

25

30



2201 88

sión relativamente alta. En la zona 14 de presión relativamente
baja y a cierta distancia de la placa 12 de orificio hay dis-
puesto un rompedor de circulación 19, mientras en el conducto
18, justamente delante (corriente arriba) de su unión con el
5 primer pasaje 11, hay dispuesto otro rompedor de circulación
20. Los rompedores de circulación pueden ser de una diversi-
dad de formas y constar de una variedad de materiales. Son
adecuadas las hélices abiertas y entrelazadas de alambre de
un metal que no sea atacado por el trióxido de azufre. El
10 objeto del rompedor de circulación 19 es el de extender la
zona de turbulencia del compuesto líquido orgánico que sale
del orificio 17 en forma de chorro anular libre. El objeto
del rompedor de circulación 20 se explicará más adelante.

Un depósito 21 contiene trióxido de azufre vapori-
15 zado procedente de un manantial de origen tal como los indi-
cados más arriba. Una corriente de gas inerte (ésto es, de
aire seco), derivada de una tubería de suministro de aire 26
por medio de una tubería 22, es suministrada al depósito 21,
donde arrastra vapores de trióxido de azufre, entrando la mez-
20 cla en el segundo pasaje 15, donde se mezcla con otra calidad
de aire que entra a través de una válvula 32, procedente de
la tubería de suministro 26. La mezcla gaseosa de trióxido de
azufre y gas inerte entra luego en la zona de baja presión
14 del recipiente de reacción, procedente del pasaje 15 y a
25 través de la tobera 16.

Otro depósito 23 contiene el compuesto orgánico
sulfonable, que es trasladado en fase líquida por una bomba 30
a la zona 13 de alta presión del recipiente de reacción, por
medio del conducto 18. Desde la zona 13 de alta presión, el
30 compuesto orgánico pasa a través del orificio anular 17 en for-

280188

22



ma de chorro anular libre, entrando en la zona de baja presión 14 con una considerable pérdida de carga, con lo cual crea una zona de turbulencia en el compuesto orgánico del lado de baja presión del recipiente de reacción, lo cual da lugar a una
5 uniforme mezcla de la mixtura de trióxido de azufre y aire con el compuesto orgánico. El afilado borde del orificio 17 refuerza la turbulencia, y el rompedor de circulación 19 extiende la zona de turbulencia, como ya se ha dicho. La sección recta de la zona turbulenta es aumentada hacia el extremo de salida de
10 la misma, contribuyendo así a disminuir la velocidad de circulación lineal de los componentes reactivos, y dando tiempo a que la reacción se termine esencialmente en la zona turbulenta.

Por medio de un conducto 24 puede introducirse, en el
15 compuesto orgánico del conducto 18, una cantidad adicional de aire u otro gas inerte. Esta introducción de gas inerte es discrecional. Ahora bien, cuando se emplee puede hacerse en proporciones hasta de 100% en volumen (calculado a la presión y temperatura del líquido), basadas en el volumen de líquido
20 que se está suministrando al recipiente de reacción por el conducto 18. Cuando se emplea tal introducción de gas inerte, el rompedor de circulación 20 sirve para subdividir el gas en pequeñas burbujas. Al pasar estas burbujas por el orificio 17, se expanden y aumentan la turbulencia. Los productos de reac-
25 ción pasan desde la zona de baja presión 14 del recipiente de reacción directamente a una vasija de recogida 25. En esta última hay una tubería 27 de respiradero o de salida a la atmósfera para los gases de escape. Una tubería de retorno o devolución 28 conecta la vasija colectora al conducto 18, de modo
30 que al menos parte de los productos de reacción pueden ser de-



280186

vueltos por la bomba 30 a la zona de alta presión 13 del recipiente de reacción después de pasar a través de un transmisor de calor 31 para refrigeración. Un conducto de toma 29 permite retirar el producto del sistema a voluntad. Cuando se trabaja con devolución en alto grado, la temperatura de reacción puede en ciertos casos ser totalmente controlada por medio de la refrigeración efectuada en el transmisor de calor 31. En otros casos, cuando se necesite más refrigeración, ello puede lograrse de cualquier modo conveniente como, por ejemplo, encerrando el recipiente de reacción en una camisa refrigeradora.

El procedimiento puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua (por partidas), y del mismo modo puede emplearse el aparato.

Si basta con un grado de sulfonación relativamente reducido, no hay necesidad de devolver el producto en proporción alguna.

Para trabajar con eficacia se prefieren, en la zona 13 de presión relativamente alta presiones comprendidas entre 0,68 ata y 20,3 ate (atmósferas efectivas o manométricas); mientras en la zona 14 de presión relativamente baja se prefieren presiones comprendidas entre 0,34 ata y 0,68 ate. La pérdida de carga en el orificio 17 está comprendida entre 0,34 y 20,3 ate. La pérdida de carga, naturalmente, ha de ser suficiente para proporcionar el grado necesario de turbulencia en las condiciones de trabajo predominante. La mezcla gaseosa de trióxido de azufre y gas inerte es suministrada a la zona 13 de baja presión a una velocidad, en la tobera 16, comprendida entre 15 m/seg. y una velocidad sónica. El líquido orgánico es suministrado a través del orificio anular 17 a la zona 14 de baja presión a una velocidad comprendida entre 1,5 m/seg. y 150

280186 22



m/seg. Aún cuando tales presiones y velocidades no son críticas, pueden elegirse presiones y velocidades comprendidas entre los límites indicados, para crear una zona de turbulencia lo bastante fuerte para ocasionar la mezcla uniforme del trióxido de azufre y el compuesto orgánico a sulfonar. Las velocidades han de elegirse asimismo de manera que la mezcla de reacción no pase por el rompedor de circulación 19 antes de esencialmente terminada la absorción del trióxido de azufre.

5
10
15
20
25
30

Quando el procedimiento y el aparato se emplean de manera continua, la corriente líquida de compuesto orgánico a sulfonar se transporta al recipiente de reacción, y se hace pasar a través de éste hasta la vasija colectora 25. Al mismo tiempo, se lleva la mezcla gaseosa de trióxido de azufre y gas inerte a la zona de baja presión 14 del recipiente de reacción, y se pone en contacto con el compuesto orgánico en una zona de turbulencia que ha sido establecida al hacer pasar el compuesto por el orificio anular 17 desde la zona de alta presión 13 a la zona de baja presión 14. Después de recogido el producto en la vasija 25, al menos parte de éste y todo el compuesto orgánico sin reaccionar que pueda contener se devuelve a la zona 13 de alta presión por medio de la tubería 28 desde la cual se hace pasar por medio de una bomba al conducto 18, y se mezcla con el compuesto orgánico procedente del depósito 23 antes de devolverlo a la zona de reacción. Por consiguiente, se está suministrando continuamente a la zona de alta presión del recipiente de reacción una corriente de producto y compuesto orgánico. Mientras tiene lugar la devolución, se está retirando asimismo continuamente el producto por la tubería de toma 29.

En un proceso continuo es necesario un cuidadoso control de las velocidades o los caudales de circulación, para ase-



gurarse de que en ningún momento hay un exceso apreciable o importante de trióxido de azufre, que podrá dar lugar a la decoloración del producto.

5 En un proceso discontinuo, la cantidad de trióxido de azufre presente en el depósito 21 puede ajustarse de modo que haya muy poco más de la cantidad necesaria para el grado conveniente de sulfonación del material orgánico. En tal caso se prefiere no retirar producto de la vasija colectora 25 por la tubería 29 hasta haber sido absorbido todo el trióxido de
10 azufre. En un proceso discontinuo es conveniente disponer de vasijas colectoras duplicadas, recibándose en una el producto mientras la otra es vaciada y preparada para la operación o partida siguiente.

15 Los ejemplos que siguen ilustran aún más la invención. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes se entienden en peso, a menos que se diga explícitamente otra cosa.

EJEMPLO I

Sulfonación discontinua o por partidas, del tetrapropilenbenceno

20 Una mezcla de 85,6% en volumen de aire seco y 14,4% en volumen de vapor de trióxido de azufre producido a base de trióxido de azufre líquido estabilizado se hizo pasar por la tobera 16 (diámetro interior, 1,98 mm) del recipiente de reacción a 1,22 ate, donde se mezcló íntimamente con 2628 gramos de tetrapropilenbenceno devuelto, en un periodo de 25 minutos.
25 En una proporción de 30% en volumen (medido a la presión atmosférica) del líquido devuelto se inyectó aire en la corriente líquida por el punto 24, corriente arriba del rompedor de circulación 20. La pérdida de carga en el orificio anular 17 (diámetro interior, 3,18 mm; diámetro exterior, 5,20 mm) subió de 1,3 ate a 12,5 ate al proseguir la sulfonación hasta ter-
30



minar. La relación molar de trióxido de azufre a tetrapropileno-
benceno era de 1,05:1. La temperatura en la zona de reacción se
mantuvo a unos 54°C.

Análisis de producto:	(%)
Acido tetrapropileno-bencenosulfónico	97,8
Aceite libre	1,3
Acido inorgánico	0,9
Color de la sal sódica	112 Klett

(Color determinado en una solución al 5% de la sal sódica
del ácido sulfónico, visto en una célula de 40 mm. de un colo-
rímetro fotoeléctrico de Klett-Summerson utilizando un filtro
azul n.º. 42).

EJEMPLO II

Sulfonación discontinua de tetrapropileno-benceno.

Una mezcla de 87,90% en volumen de aire seco y 12,10%
en volumen de vapor de trióxido de azufre obtenido de trióxido
de azufre líquido estabilizado se hizo pasar por la tobera 16
(diámetro interior, 13,9 mm) del recipiente de reacción a una
presión comprendida entre 0,75 y 0,95 ate, donde se mezcló ín-
tímicamente con 182 kg de tetrapropileno-benceno devuelto en fase
líquida en un período de 1 hora y 35 minutos. La cantidad total
de trióxido de azufre añadida fué de 63 kg. La relación molar
de trióxido de azufre a tetrapropileno-benceno fué de 1,065:1.
El tetrapropileno-benceno líquido pasado por el orificio anular
17 se introdujo a una presión comprendida entre 3,1 y 3,7 ate.
Las dimensiones del orificio 17 eran: diámetro interior, 17,45
mm; diámetro exterior, 25,4 mm. La temperatura de la zona de
reacción se mantuvo a unos 53°C.

Análisis del producto:	(%)
Acido tetrapropileno-bencenosulfónico	97,4



280136 22

Aceite libre	1,5
Acido inorgánico	1,1
Color de la sal sódica	202 Klett
(Color determinado como en el Ejemplo I.)	

5

EJEMPLO III

Sulfonación continua del tetrapropileno benceno.

10

Una mezcla de 88,2% en volumen de aire seco y 11,8% en volumen de vapor de trióxido de azufre obtenido a base de trióxido de azufre líquido estabilizado se hizo pasar por la tobera 16 (dimensiones como en el ejemplo I) dentro de 1275 g de mezcla de reacción devuelta, a una presión de 1,16 ate. Simultánea y continuamente se iba agregando tetrapropileno benceno al sistema, por medio del depósito 23, a razón de 67,5 g/min. (gramos por minuto), mientras del sistema se retiraba continuamente el producto por 29 a velocidad tal que el nivel del depósito 25 se mantenía constante. La pérdida de carga en el orificio era de 7,5 ate, y la reacción se mantuvo a una temperatura de 55°C. La relación de gas a líquido en toda la zona de baja presión era de 2,67:1.

15

20

El ácido sulfónico extraído continuamente del aparato tenía un contenido de aceite libre del 1,0%, y el color de la sal sódica (medido de la misma manera que en los ejemplos anteriores) era de 375 Klett.

25

EJEMPLO IV

Sulfonación (sulfatación) discontinua de aducto de óxido de etileno con alcoholes grasos.

30

Una mezcla de 91,5% en volumen de aire seco y 8,5% en volumen de vapor de trióxido de azufre producido a base de SO₃ líquido estabilizado se hizo pasar por la tobera 16

220186



(dimensiones, como en el Ejemplo I) del recipiente de reacción, donde se mezcló íntimamente con una mixtura de:

	Alcohol de cetil/oleilo	(%) 25
5	Aducto de óxido de etileno-alcohol de cetil/ oleilo (4 moles de óxido de etileno por mol de los alcoholes grasos)	29
	Alcohol de laurilo	46
		<hr/> 100 <hr/>

El tiempo total de reacción fué de 88 minutos, y la temperatura de la zona de reacción se mantuvo entre 50°C y 55°C.

El ácido así formado se neutralizó con sosa caústica, y la sal sódica dió la composición siguiente:

	Sulfatos de alcoholilo y de éter alcohólico.	(%) 65,9
	Sulfato sódico	0,6
15	Componentes no iónicos sin variación	3,3
	Agua	30,1

El color de la pasta (medido como se describe en los ejemplos anteriores) era de 250 Klett.

EJEMPLO V

Sulfonación (sulfatación) discontinua de aducto de óxido de etileno del alcohol tridecílico.

Una mezcla de 89,1% en volumen de aire seco y 10,9% en volumen de vapor de trióxido de azufre producido a base de trióxido de azufre líquido estabilizado se hizo pasar por la tobera 16 (dimensiones como en el ejemplo II) del recipiente de reacción, donde se mezcló íntimamente con 130,5 Kg. de aducto de óxido de etileno del alcohol tridecílico (3 moles de óxido de etileno por mol de alcohol).

El tiempo total de reacción fué de 77 minutos, y la

280186



temperatura en la zona de reacción se mantuvo por bajo de 43°C.

El ácido así formado fué neutralizado con sosa cáustica, y la sal sódica dió la composición siguiente:

	(%)
Sulfato de éter tridecílico	29,6
5 Sulfato sódico	1,4
Componentes no iónicos sin variación	0,9
Agua	68,1

El color de la pasta era de un pardo claro.

10

EJEMPLO VI

Cosulfonación discontinua de alcoholato y xileno.

15

Una mezcla de 86,4% en volumen de aire seco y 13,6% en volumen de vapor de trióxido de azufre producido a base de trióxido de azufre líquido estabilizado se hizo pasar por la tobera 16 (dimensiones como en el ejemplo I) del recipiente de reacción, donde se mezcló íntimamente con una mezcla compuesta de 2610 g de alcoholato (hidrocarburo alquilarílico) y 401 g de xileno.

20

El tiempo total de reacción fué de 43 minutos, y la temperatura en la zona de reacción se mantuvo por bajo de 50°C.

El producto así formado dió la composición siguiente:

25

	(%)
Acido alquilaril sulfónico	83,7
Acido xileno sulfónico	13,3
Acote libre	2,7
Acido sulfúrico	0,3

30

La neutralización con sosa cáustica dió un producto con un color de 164 Klett, medido de la misma manera que en el Ejemplo I.

280186

22/13



Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 26 de Mayo de 1.961, bajo el nº. 19157/61, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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 siguientes:

10

1ª.- Un aparato para sulfonar un compuesto orgánico, caracterizado por un paso que tiene un orificio que lo divide en una zona de presión relativamente alta y una zona de presión relativamente baja, una tobera que sobresale por el orificio de la zona de presión relativamente alta a la zona de presión relativamente baja, medios para hacer que el compuesto orgánico en fase líquida fluya a través del paso desde la zona de presión relativamente alta a la zona de presión relativamente baja, y medios para suministrar una mezcla gaseosa de trióxido de azufre y un gas inerte a través de la tobera dentro de la zona de presión relativamente baja.

15

20

2ª.- Un aparato según el punto 1, caracterizado por un rompedor de flujo dispuesto en la zona de presión relativamente baja.

25

3ª.- Un aparato según el punto 2, caracterizado porque el rompedor de flujo es de tela metálica.

4ª.- Un aparato según cualquiera de los puntos 1, 2 o 3, caracterizado porque se prevén medios para devolver por lo menos una parte del compuesto orgánico que ha atravesado el paso a la zona de presión relativamente alta.

30

280180



52.- Un aparato según cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por un segundo paso dispuesto dentro del paso primeramente mencionado para alimentar la mezcla gaseosa de trióxido de azufre y gas inerte a través de la tobera dentro de la zona de presión relativamente baja desde un tanque de almacenaje, estando conectado un tercer paso al primer paso para entregar compuesto orgánico en fase líquida desde un depósito de almacenaje a la zona de presión relativamente alta, estando conectado por lo menos un recipiente colector al primer paso en la zona de presión relativamente baja y conectando un cuarto paso al recipiente colector con el tercer paso para devolver por lo menos una parte del compuesto orgánico desde el recipiente colector a la zona de presión relativamente alta.

62.- Un aparato para sulfonar un compuesto orgánico.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

Asesor de Patentes

Patentes



