



318211

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de:

P L A S T U G I L

entidad francesa, domiciliada en 53, Rue  
de St-Cyr, LYON (Rhône), Francia, rela-  
tiva a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS  
LIQUIDAS"

=====

Inventor: René Jacquier

Prioridad: Solicitud de Patente en Francia  
nº P.V. 990.463 del 6 octubre 1964.



318211

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la obtención de resinas líquidas que pueden solubilizarse en agua dando un gel de carácter tixótro-  
 5. pleadas en utilizaciones diversas y especialmente en la fabricación de pinturas, enlucidos, etc. - - - - -

Se conocen ya resinas gelificadas de carácter tixótro-  
 po de buena calidad, pero cuya solubilidad se limita a los solventes orgánicos, lo cual, con la evolución actual hacia  
 10. la solubilidad de las pinturas en agua, es evidentemente una desventaja. - - - - -

La invención se propone evitar este inconveniente realizando nuevas resinas líquidas que tienen la particularidad, cuando se hacen solubles en agua, de presentarse bajo  
 15. la forma de un gel de carácter tixótro-  
 Después de fluidificación por agitación, estas resinas solubilizadas toman de nuevo rápidamente su estado de gel y conservan su carácter tixótro-  
 20. ter tixótro-  
 incluso cuando están fuertemente cargadas. -

Según una característica de la invención, estas resinas se preparan por un procedimiento que se caracteriza principalmente porque consiste, en una primera fase, en ca-



318211

22 S

lentar, a una temperatura superior a 220°C, una mezcla de por lo menos un aceite secante o semisecante y por lo menos un éster alílico neutro, luego, después del enfriamiento del producto así obtenido, en calentarlo, en una segunda fase,

5. a una temperatura superior a 150°C con un diácido alifático no saturado, un anhídrido de este diácido, un éster ácido de este diácido y de un alcohol que tenga como máximo tres átomos de carbono en su cadena alcohólica, una mezcla de los componentes de este éster ácido o una mezcla de estos dis-

10. tintos compuestos, prolongándose el calentamiento, por lo menos, hasta que la resina líquida obtenida sea soluble en una solución acuosa amoniacal, y en recoger la resina líquida así obtenida. - - - - -

Es, en efecto, una característica esencial de las resinas líquidas así preparadas el poder ser solubilizadas en

15. agua por adición de una solución acuosa amoniacal o de una solución de amina; además, las soluciones acuosas de estas nuevas resinas poseen la particularidad de presentarse bajo forma de geles reversibles, que se redisuelven especialmente por agitación y presentan así un acentuado carácter tixó-

20. tropo. Estas notables propiedades son debidas tanto al modo operatorio utilizado como a los constituyentes que se hacen reaccionar. - - - - -

Conviene subrayar respecto a ello que, en particular en

25. la segunda fase, pueden utilizarse, además de los constituyentes enumerados anteriormente, constituyentes suplemen-



318211<sup>22</sup>

5. tarios. Estos constituyentes suplementarios utilizados solos no permitirían obtener el resultado deseado. Sin embargo, en combinación con los constituyentes de base de la resina, su empleo es perfectamente posible, y a veces ventajoso, y entra así en el marco de la invención. - - - - -

10. Estos constituyentes suplementarios son los ésteres ácidos de diácidos alifáticos no saturados y de alcoholes que tengan más de tres átomos de carbono en su cadena alcohólica y los ésteres neutros de estos mismos diácidos y de alcoholes cuya cadena alcohólica puede tener entonces cualquier longitud. Estos ésteres, como los que forman los constituyentes de base, pueden emplearse como a tales o en forma de los compuestos que los originan. - - - - -

15. Se examinarán ahora detalladamente las diferentes características del procedimiento según la invención. - - - - -

20. Las reacciones que se desarrollan en la primera fase son reacciones de interesterificación y de polimerización. Estas reacciones necesitan una temperatura superior a 220°C, siendo la gama operativa preferida la de 250 a 280°C. La duración del calentamiento varía en función de la temperatura y de la naturaleza y las proporciones relativas de los reactivos. Es generalmente del orden de 1.5 horas a 3 horas, apreciándose el final del calentamiento por la obtención de características suficientes de viscosidad y de índice de yodo. - -

25. El constituyente oleoso de la mezcla de reacción forma



318211

la mayor parte de ésta y el éster alílico la menor parte de la misma. En este marco general, las proporciones relativas de los dos reactivos pueden variar notablemente. Aunque ya se obtengan resultados con una proporción de 5 % en peso de éster alílico, es interesante utilizar de 15 a 25 % en peso de este éster, pudiéndose aumentar esta proporción, en particular en el caso de ésteres de ácidos monocarboxílicos. - - - - -

10. Los aceites secantes o semisecantes empleados solos o en mezcla pueden ser el aceite de linaza, el aceite de soja, el aceite de algodón, el aceite deshidratado de ricino, los aceites de pescado, etc., y en general los ésteres de ácidos grasos secantes o semisecantes y de polioles o sus constituyentes. Estos aceites pueden utilizarse como a tales o en forma de aceites contraídos, de aceites estirenados o de aceites oxidados. - - - - -

Los ésteres alílicos neutros utilizados pueden ser los de ácidos mono- o policarboxílicos, alifáticos o aromáticos, saturados o no saturados. - - - - -

20. A título de ejemplo de estos éteres, utilizables solos o en mezcla, se citarán: - - - - -

- los ésteres de monoácidos alifáticos o aromáticos, saturados o no saturados, tales como el acetato, el benzoato, el propionato, el butirato, el heptanoato, el acrilato, el crotonato, el undecilato de alilo y los ésteres alílicos de ácidos grasos de los aceites citados anteriormente; - -

318211

22



- los diésteres de ácidos policarboxílicos saturados o no sa  
turados, alifáticos o aromáticos, tales como: el ftalato,  
el isoftalato, el malonato, el succinato, el adipato de a  
lilo, el maleato, el fumarato de alilo, etc. - - - - -

5. El alcohol que entra en la composición de estos éste-  
res puede ser el alcohol alílico mismo o un alcohol de la  
misma estructura, tal como el alcohol metalílico y alcoholes  
similares. - - - - -

10. El producto obtenido en la primera fase, después de en  
friamiento, se condensa con un diácido alifático no satura-  
do, un anhídrido o un éster ácido de este diácido, a una tem  
peratura superior a 150°C, preferentemente entre 160 y 220°C  
bajo presión normal, o a una temperatura más elevada bajo  
presión superior a la presión atmosférica. La duración del  
15. calentamiento varía en función de la temperatura y de la na  
turaleza y las proporciones relativas de los reactivos. Es-  
ta duración es del orden de 3 a 30 horas y el calentamiento  
está seguido del ensayo de solubilidad de la resina en agua  
amoniacal. - - - - -

20. El constituyente resinoso que resulta de la primera fa  
se forma la mayor parte de la mezcla de reacción y el ácido,  
el anhídrido o el éster la menor parte de la misma. En es-  
te marco, las proporciones relativas de los reactivos pueden  
variar notablemente. - - - - -

25. Se obtienen ya resultados con una proporción de 5 % en  
peso de ácido, de anhídrido o de éster; sin embargo, es in-

318212



interesante utilizar de 15 a 25 % en peso, pudiendo aumentarse esta proporción sin inconvenientes. - - - - -

5. Entre los diácidos alifáticos no saturados utilizables en esta segunda fase, se citarán los ácidos maleico, fumárico, citracónico y mesacónico. Estos diácidos pueden utilizarse como a tales, en forma de sus anhídridos o en forma de ésteres ácidos de alcoholes que tengan como máximo tres átomos de carbono en su cadena alcohólica, o también en varias de estas formas simultáneamente, sobreentendiéndose que

10. en vez de los ésteres ácidos se pueden utilizar los componentes que les dan origen. Así, ventajosamente, el ácido fumárico no se utiliza solo, puesto que su elevado punto de fusión (293°C), superior a las temperaturas empleadas en la segunda fase, hace delicada esta utilización. - - - - -

15. Entre los ésteres ácidos de estos diácidos y de alcoholes que tengan como máximo tres átomos de carbono en su cadena alcohólica, se citarán los maleatos, fumaratos, citraconatos y mesaconatos ácidos de metilo, de etilo, de propilo, de isopropilo, de alilo, de bencilo, de glicoles, de ácidos-

20. alcoholes, etc. - - - - -

Además del diácido alifático no saturado, en una o varias de las formas anteriormente citadas, la mezcla de reacción de la segunda fase puede comprender un diácido alifático no saturado en una o varias de las otras formas siguientes:

25. ésteres ácidos de alcoholes con más de tres átomos de carbono en su cadena alcohólica y ésteres neutros de alcoho-

318211

22 SEP



les con cualquier número de átomos de carbono en su cadena  
alcohólica. - - - - -

Entre estos ésteres, se citarán, para los ésteres áci-  
dos: los maleatos, fumaratos, citraconatos y mesaconatos á-  
cidos de butilo, pentilo, hexilo, heptilo, etc., y, para los  
5. ésteres neutros: los maleatos, fumaratos, citraconatos y me-  
saconatos de dimetilo, dietilo, dipropilo, dibutilo, etc.  
Estos ésteres, como los precedentes, pueden emplearse como  
a tales o en forma de los compuestos que les dan origen. - -

10. Tal como se ha indicado anteriormente, el calentamien-  
to durante la segunda fase, se prosigue por lo menos hasta  
la solubilidad de la resina obtenida en una solución acuosa  
amoniacal. Adquirida esta solubilidad, el calentamiento pue-  
de prolongarse cierto tiempo hasta la obtención de las de-  
15. seadas características de viscosidad de la resina. - - - -

El grado de solubilización, en agua, de la resina final  
obtenida depende de la naturaleza y del porcentaje de la ba-  
se nitrogenada empleada: amoníaco, aminas, hidroxilaminas,  
etc. - - - - -

20. La invención se refiere igualmente a las resinas líqui-  
das aún no solubilizadas en agua y a las resinas gelifica-  
das solubles en agua, obtenidas por el procedimiento ante-  
riormente citado, y a los productos tales como pinturas, en-  
lucidos, materias de relleno, etc., en los que estas resi-  
25. nas están incorporadas. Las resinas gelificadas solubles

318211

22



- en agua, según la invención, presentan, en efecto, la estimable característica de conservar su carácter tixótropeo en presencia de cargas y otras materias que sirven para la preparación de pinturas y enlucidos solubles en agua. Estas propiedades permiten preparar pinturas con mucha carga y pigmentos sin temer las decantaciones, poseyendo estas pinturas una buena estabilidad al almacenado. Estas pinturas pueden aplicarse tanto con el rodillo como con el pincel, ya que la licuación momentánea se produce con un pequeño esfuerzo y el retorno a gel es instantáneo. Esto evita los chorreados en las paredes verticales así como la necesidad de pasar varias veces el pincel o el rodillo por el mismo lugar. Estas pinturas presentan, pues, numerosas ventajas de guarnecido, de alto poder cubriente, de no penetración en los soportes porosos, ventajas que las hacen productos únicos en el campo de las pinturas tixótropas solubles en agua. - - - - -

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin por ello limitarla. - - - - -

Ejemplo I

20. Se cargan en un reactor 3,000 partes en peso de aceite de pescado (Paint Oil nº 2) y 1,000 partes en peso de ftalato de dialilo. Se eleva la temperatura a 260°C, que se mantiene durante 2.5 h; la viscosidad del producto obtenido es de 8 poises. Se enfría a 120°C y se añade el producto resul

318211<sup>22</sup>



tante de la reacción de 800 partes en peso de anhídrido ma-  
leico con 266 partes en peso de alcohol metílico. - - - - -

5. Se eleva la temperatura a 200°C y se mantiene ésta du-  
rante 4.5 h. Se obtiene así la solubilidad 50/50 de la re-  
sina final en una mezcla de 16 cc de amoníaco 22° Bé y 84  
cc de agua. Realizado este ensayo de solubilidad, la tempe-  
ratura se mantiene aún durante 1 hora y se enfría el produc-  
to. Este se presenta bajo forma viscosa, de viscosidad 1/1  
en el tolueno a 20°C de 5 centipoises. - - - - -

10.

Ejemplo II

15. Se cargan en un reactor 3,200 partes en peso de aceite  
de linaza y se eleva la temperatura a 260°C. Se añaden en-  
tonces 800 partes en peso de ftalato de alilo. Entonces se  
eleva la temperatura a 265°C que se mantiene durante 2.5 h.  
El producto obtenido presenta una viscosidad de 4 poises. -

Se enfría a 150°C y se añade el producto de la reacción  
de 800 partes en peso de anhídrido maleico con 266 partes en  
peso de alcohol metílico. - - - - -

20. Se eleva la temperatura a 200°C que se mantiene duran-  
te 6.5 h. Se baja la temperatura a 180°C y se mantiene esta  
temperatura durante 2 horas, para obtener el ensayo de solu-  
bilidad de la resina final en una solución acuosa amoniacal.  
La temperatura se mantiene aún durante 23 horas para obtener

318211

22



una viscosidad de la resina final de 1/1 toluol a 20°C de 29 centipoises. - - - - -

Ejemplo III

5. El producto obtenido en la primera fase del ejemplo II se enfría a 150°C. Se le añade el producto de la reacción de 400 partes de anhídrido maleico y 121 partes de alcohol etílico. - - - - -

10. Se eleva la temperatura a 200°C que se mantiene durante 1.5 horas. Se eleva a 210°C y se mantiene durante 7 horas, para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una solución acuosa amoniacal. Se mantiene aún durante 3.5 horas para obtener una viscosidad de la resina final de 1/1 toluol a 20°C de 30 centipoises; el índice de ácido es de 50. - - - - -

15. Ejemplo IV

Se toman 3,000 partes del producto obtenido en la primera fase del ejemplo II, que se enfrían a 150°C. - - - - -

Se añade entonces el producto de la reacción de 400 partes de anhídrido maleico y 258 partes de alcohol alílico. -

20. Se eleva la temperatura a 200°C, se mantiene durante 1.5 horas, se eleva a 210°C y se mantiene durante 8 horas para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una so

318211

22



lución acuosa amoniacal. El producto obtenido es de coloración oscura. - - - - -

Ejemplo V

- El producto obtenido en la primera fase del ejemplo II
5. se enfría a 150°C. Se añade entonces el producto de la reacción de 800 partes de anhídrido maleico, 133 partes de metanol, 307 partes de butanol. Se eleva la temperatura a 200°C se mantiene durante 1.5 horas. Se eleva a 210°C y se mantiene durante 7 horas para obtener el ensayo de solubilidad de
  10. la resina en una solución acuosa amoniacal. La temperatura se mantiene aún durante 11 horas para obtener la viscosidad de la resina final de 1/1 toluol a 20°C de 29 centipoises; el índice de ácido es de 50. - - - - -

Ejemplo VI

15. Se toman 2,000 partes del producto obtenido en la primera fase del ejemplo II que se enfrían a 150°C. Se añade entonces el producto de la reacción de 250 partes de alcohol propílico normal y 400 partes de anhídrido maleico. Se eleva la temperatura a 200°C. Se mantiene durante 1.5 horas y
20. se eleva la temperatura a 210°C. Se mantiene durante 10 horas para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una solución acuosa amoniacal. La temperatura se mantiene aún durante 3 horas para obtener una viscosidad de la resina

318211

22 S



final de 1/1 toluol a 20°C de 30 centipoises; el índice de ácido es de 50. - - - - -

Ejemplo VII

El producto obtenido en la primera fase del ejemplo II

5. se enfría a 150°C. Se añade entonces la mezcla de 800 partes de anhídrido maleico y de 307 partes de alcohol butílico normal. Se eleva la temperatura a 200°C, se mantiene durante 1.5 horas y se eleva a 210°C. Se mantiene durante 8 horas para obtener el ensayo de la solubilidad de la resina en

10. una solución acuosa amoniacal. Se mantiene aún durante 5 horas para obtener una viscosidad de la resina final de 1/1 toluol a 20°C de 30 centipoises. - - - - -

Ejemplo VIII

El producto obtenido en la primera fase del ejemplo II

15. se enfría a 150°C. Se añade entonces el producto de la reacción de 800 partes de anhídrido maleico y 266 partes de metanol. Se eleva la temperatura a 200°C, se mantiene durante 1.5 horas y se eleva luego a 210°C y se mantiene durante 7 horas para obtener el ensayo de solubilidad en la solución

20. amoniacal acuosa. La viscosidad 1/1 toluol a 20°C es de 21 centipoises. - - - - -

A 2,500 partes de esta resina, se añaden entonces 125 partes de estireno, se calienta a reflujo durante 17 horas a 200°C. El producto obtenido, soluble en agua, presenta una

318211

22 SEP



viscosidad 1/1 toluol a 20°C de 30 centipoises; el índice de ácido es de 50. - - - - -

Ejemplo IX

El producto obtenido en la primera fase del ejemplo II se enfría a 150°C. Se añaden entonces 800 partes de anhídrido maleico y se eleva la temperatura a 200°C. Se mantiene durante 1.5 horas y se eleva luego a 210°C y se mantiene durante 7 horas para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una solución amoniacal. El producto obtenido está ligeramente coloreado. - - - - -

Ejemplo X

El producto obtenido en la primera fase del ejemplo II se enfría a 150°C, se añade entonces una mezcla de 700 partes de anhídrido maleico y 150 partes de fumarato neutro de butilo. Se eleva la temperatura a 200°C y se mantiene durante 1.5 horas. Se eleva la temperatura a 210°C y se mantiene durante 7 horas, para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una solución acuosa amoniacal. La temperatura se mantiene aún durante 14 horas para obtener una viscosidad de la resina final de 1/1 toluol a 20°C de 24 centipoises. - -

Ejemplo XI

Se cargan en un reactor 1,600 partes en peso de aceite

318211

22



de linaza y 400 partes de maleato de dialilo. Se eleva la temperatura a 265°C que se mantiene durante 2.5 horas. Se enfría entonces a 120°C y se añade el producto de la reacción de 400 partes de anhídrido maleico y 133 partes de alcohol metílico. Se eleva la temperatura a 200°C, que se mantiene durante 1.5 horas. Se eleva a 210°C y se mantiene durante 7 horas para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una solución acuosa amoniacal. La viscosidad de la resina de 1/1 toluol, a 20°C, es entonces de 59 centipoises; el índice de ácido es de 62. - - - - -

Ejemplo XII

Se cargan en un reactor 500 partes en peso de aceite de linaza y 400 partes de laurato de alilo. Se eleva la temperatura a 265°C que se mantiene durante 2.5 horas. Se enfría entonces a 120°C y se añade el producto de la reacción de 133 partes de anhídrido maleico y de 44 partes de alcohol metílico. - - - - -

Se eleva la temperatura a 200°C que se mantiene durante 1.5 horas. Se eleva a 210°C y se mantiene durante 7 horas para obtener el ensayo de solubilidad de la resina en una solución acuosa amoniacal. Se prosigue el calentamiento durante 8.5 horas; la viscosidad de la resina final de 1/1 toluol es entonces de 7.8 centipoises. - - - - -

318211<sup>2</sup> SEP.



Se darán ahora dos composiciones de pintura que utilizan las presentes resinas. - - - - -

a) Pintura mate -

5. Se mezclan 100 g de resina líquida, masa obtenida según el ejemplo II, con 20 g de aceite de linaza contraído (10 poises). Se añaden 12 cc de secante (naftenato de plomo y cobalto) y 0.6 cc de agente antipieles. - - - - -

Se añade lentamente una mezcla de 16.8 cc de amoníaco de 22º Bé y 251 g de agua. - - - - -

10. Tiene lugar la solubilización de la resina en forma gelificada y el aceite de linaza contraído queda en emulsión. Después de la homogeneización del conjunto, se añaden 180 g de óxido de titanio rutilo y 900 g de sulfato de barita. Se malaxa y tritura en molino de color. La pintura obtenida, 15. después de reposo, se presenta bajo forma de gel de carácter tixótopo, no se sedimenta con el tiempo y conserva una buena estabilidad al almacenaje. - - - - -

b) Pintura brillante -

20. Se mezclan 300 g de resina líquida, masa obtenida según el ejemplo II con 24 cc de secante (naftenato de plomo y cobalto). Se añaden lentamente 0.6 g de glicocola (agente anti saponificante), 52 cc de amoníaco a 22º Bé y 622 de agua. A la solución obtenida que se presenta bajo forma de gel se le



añaden 300 g de óxido de titanio rutilo. Se malaxa y se tritura en molino de color. La pintura obtenida después de reposo se presenta bajo forma de gel de carácter tixótro-  
 5. na estabilidad al almacenaje. - - - - -

Desde luego, la invención no está limitada a los modos de realización descritos que se han dado, solamente, a título de ejemplos. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento de preparación de resinas líquidas, del tipo que puede solubilizarse en agua, bajo forma de gel de carácter tixótro-  
 20. 15. de carácter tixótro-  
 20. 20. primera fase, en calentar a una temperatura superior a 220°C, una mezcla de por lo menos un aceite secante o semisecante y por lo menos un éster alílico neutro, luego, después del enfriamiento del producto así obtenido, en calentarlo, en una segunda fase, a una temperatura superior a 150°C con un diácido alifático no saturado, un anhídrido de este diácido, un éster ácido de este diácido y de un alcohol que tenga como máximo tres átomos de carbono en su cadena alcohólica, una

31821122 SE 

mezcla de los componentes de este éster ácido o una mezcla de estos distintos componentes, prolongándose el calentamiento, por lo menos, hasta que la resina líquida obtenida sea soluble en una solución acuosa amoniacal, y en recoger la resina líquida así obtenida. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en la primera fase, el calentamiento se opera a una temperatura comprendida entre 250 y 280°C, durante 1.5 a 3 horas. - - - - -

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque, en la segunda fase, el calentamiento se opera a una temperatura comprendida entre 160 y 220°C, durante 3 a 30 horas. - - - - -

15.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción en peso del éster neutro alílico en la primera fase es de por lo menos 5 % del total de los reactivos y preferentemente de 15 a 25 % del mismo. - - - - -

20.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho éster neutro alílico es un éster neutro de alcohol alílico, de alcohol metalílico o de un alcohol de estructura similar y de un ácido mono- o policarboxílico, alifático o aromático, saturado o no saturado. - - - - -

318211 22



6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción en peso del diácido o derivado de diácido empleado en la segunda fase es de por lo menos 5 % del total de los reactivos, y preferentemente de 15 a 25 % del mismo. - - - - -

5.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza complementariamente como reactivo en la segunda fase un éster ácido de diácido alifático no saturado y de alcohol que tenga más de tres átomos de carbono en su cadena alcohólica o un éster neutro de diácido alifático no saturado y de alcohol con cualquier número de átomos de carbono en su cadena alcohólica, pudiendo utilizarse cada uno de dichos ésteres bajo forma de los componentes que le dan origen. - - - - -

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho diácido alifático no saturado se elige entre los ácidos maleico, fumárico, citracónico y mesacónico. -

15.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina líquida obtenida al final de la segunda fase se solubiliza en agua por adición de una base nitrogenada, dando un gel de carácter tixotropo. - - - - -

20.

10.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS LIQUIDAS".

318211 22 SEP.



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 22 SEP. 1965

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell