

319803



PATENTE DE INTRODUCCION

319803

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SULFONATOS ALCARIL ESTABLES "

- - - - -

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad estadounidense,
domiciliada en 1000 South Pine Street, PONCA CI-
TY, OKLAHOMA (U.S.A.)

- - - - -

319803



La presente invención concierne a sulfonatos arilo alquilados, y concierne más particularmente a la producción de sulfonatos arilo alquilados preparados mediante la neutralización ácidos alcaril sulfónicos que fueron a su vez preparados haciendo reaccionar un hidrocarburo alcarilo con trióxido de azufre.

El incesante crecimiento en la producción de detergentes sulfonados durante los últimos años, ha concentrado el interés sobre los procedimientos perfeccionados para su sulfonación. En un método, la sulfonación del hidrocarburo alcarilo ha seguido el procedimiento en el que de 1,3 a 2 partes aproximadamente de ácido sulfúrico del 100 al 105 por ciento se emplea por cada parte en peso del hidrocarburo alcarilo. A la terminación de la reacción de sulfonación, la mezcla de la reacción es neutralizada con hidróxido sódico u otra base, produciendo una mezcla que comprende sulfonato alcarilo, sulfato sódico y aceite no sulfonado. El contenido de sulfato sódico de la mezcla, varía del 45 al 85 por ciento dependiendo de: (1) la cantidad de agua usada en el paso "agua de enfriamiento" al final de la sulfonación; (2) del peso molecular del hidrocarburo alcarilo; (3) de la cantidad y concentración del ácido sulfúrico y (4) del porcentaje de conversión del hidrocarburo alcarilo. Evidentemente, la eliminación del sulfato sódico resulta deseable ya que su presencia reduce el contenido de ingrediente activo de la mezcla y reduce la solubilidad en agua del ingrediente activo. Se ha sugerido varios métodos para retirar el sulfato sódico, pero tales métodos no han resultado enteramente satisfactorios debido a que implicaban excesivos gastos en materiales y tiempo.

319803

19 NOV



pos. Otro método para la preparación de sulfonatos alcarilos sensiblemente libres de sulfato de sodio, es el empleo de trióxido de azufre como agente sulfonador. Aunque este proceso presenta muchas ventajas sobre el que emplea el ácido sulfúrico o el anhídrido sulfúrico, este método presenta algunas desventajas bastante importantes. Una de estas desventajas, es que los sulfonatos preparados por neutralización de estos ácidos alcarilo sulfónicos con solución acuosa alcalina, se hanen ácidos después de un corto período de almacenaje. Este fenómeno, conocido como "cambio ácido" ó "reversión del pH" como se le denomina en la técnica, ha sido considerado en el pasado como inherente al procedimiento del trióxido de azufre, aunque se han notado considerables variaciones según el tipo de proceso y las condiciones del mismo. En el pasado, esta reversión del pH ha sido vencida usando hasta un 10% de exceso en el alcalino sobre el necesario para neutralizar el ácido sulfónico. Otra desventaja es que los ácidos sulfónicos neutralizados preparados por la reacción de trióxido de azufre e hidrocarburos alcarilos, dan soluciones turbias en el agua, y en general, son menos solubles que el producto correspondiente preparado con ácido sulfúrico u oleum como agentes sulfonantes.

Es, por tanto, un objeto principal de esta invención el proveer un proceso perfeccionado por el cual los hidrocarburos alcarilos tratados con trióxido de azufre pueden ser neutralizados, lo que elimina las desventajas de la técnica anterior. Otro objeto de la presente invención es proveer un proceso perfeccionado para la preparación de sulfonatos alcarilo estables obtenidos por la sulfonación de un hidrocarburo alcarilo con trióxido de azufre. Otros objetos

319803



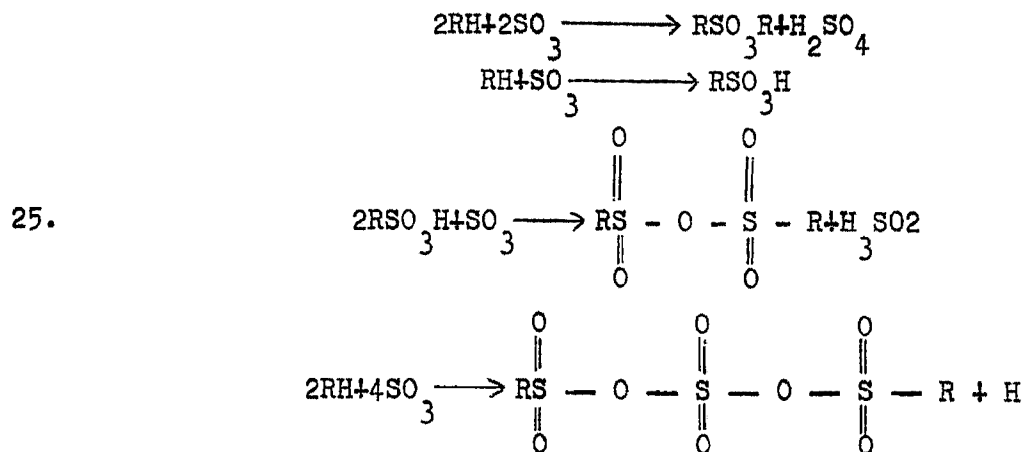
y ventajas de la invención serán evidentes para los expertos en la materia en el descubrimiento y explicación que sigue:

5. Los objetos que anteceden son alcanzados por un proceso que comprende, en resumen, los siguientes pasos:

10. Un hidrocarburo alcarilo es sulfonado con trióxido de azufre bajo condiciones de sulfonación. Después de la sulfonación se añade una pequeña cantidad de agua al ácido sulfónico alcarilo resultante, después de lo cual se neutraliza el ácido sulfónico, produciéndose un sulfonato alcarilo estable.

15. Aunque no deseamos queda limitados por ninguna teoría en cuanto a la forma en que se producen nuestros resultados, creemos que la explicación acertada de los mismos, es sustancialmente la siguiente:

20. La nebulosidad e insolubilidad de las sales de los sulfonatos orgánicos es debido en parte a la presencia de compuestos insolubles neutros que se forman por la reacción del trióxido de azufre con los hidrocarburos alcarilos. Estos compuestos neutros son sulfonas, anhídridos sulfónicos y compuestos similares, que pueden formarse por reacciones tales como:



donde R es alcarilo.

319803 19 NOV



- Además del ácido sulfúrico formado en las reacciones que anteceden, como subproductos, hay que añadir las sulfonas, anhídridos y productos similares, formándose también ácidos sulfúricos de orden más alto, tales como $H_2S_2O_7$; $H_2S_3O_{10}$; $H_2S_4O_{13}$, etc. Además de su insolubilidad, estos compuestos se hidrolizan muy lentamente en estado neutro, ligeramente ácido o en soluciones básicas. El ácido sulfónico es añadido a la solución alcalina en la forma usual en el proceso de neutralización, y como resultado, la mezcla es siempre alcalina, una condición desfavorable a la rápida hidrólisis, en consecuencia, el pH de la mezcla se desplaza hacia el lado ácido a medida que estos compuestos se hidrolizan lentamente a ácidos. La adición de solución alcalina al ácido es impracticable por la excesiva formación de espuma que se origina cuando se sigue este procedimiento. Después de la reacción entre el trióxido de azufre y el hidrocarburo alcarilo, quedan presentes en la mezcla de reacción, además del ácido sulfónico alcaril, sulfonas, anhídridos; según antes se explicó, trióxido de azufre sin reaccionar o sus polímeros. Cuando se añade agua a esta mezcla de reacción, el trióxido de azufre que no ha reaccionado se hidrata y en el medio fuertemente ácido formado son solubles las sulfonas y anhídridos y se hidrolizan rápidamente a ácidos que formarían sales solubles en la neutralización. Esto concuerda con la afirmación hecha por Mitscherlich, Ann. 12, 309-310 (1834), quien aseguró que "la sulfona difenil es insoluble en álcalis, soluble en ácidos, y al calentarla con ácido sulfúrico forma un ácido que da sales solubles en el agua".
- Los hidrocarburos alcarilo adecuados que pueden

319803

19 NOV



ser usados incluyen aquéllos formados por la alquilación del benceno, tolueno, xilenos, cumeno, naftaleno, alqui-naftaleno, difenil, alquidifenil y sus derivados halóge-nos, tales como clorobenceno, clorotolueno y cloronafta-
 5. leno. La alquilación puede hacerse bajo la influencia de un catalizador con agentes alquiladores desde aproximada-mente 3 hasta más de 20 átomos de carbono como, por ejem-plo, las haloparafinas, olefinas, como de haloparafinas deshidrohalogenadas, poliolefinas tales como, por ejemplo,
 10. los polímeros del etileno, propileno, butileno, etileno y propileno, alquilsulfatos, alcoholes alifáticos y otros. El catalizador puede ser ácido sulfúrico, ácido fluorhí-drico, catalizadores que contenga fósforo, cloruro de alu-minio, fluoruro de boro, sólo o con activadores, tales co-
 15. mo el fluoruro de hidrógeno o el cloruro de hidrógeno. Otros hidrocarburos que pueden emplearse son los destila-dos de petróleo crudo o fracciones que hayan sido o no so-metidas a acción solvente selectiva. Los hidrocarburos orgánicos preferidos son el benceno o tolueno reacciona-
 20. dos con fracciones de tri, tetra o penta-propileno obte-nidas por la polimerización del propileno, como, por ejem-plo, el dodecibenceno, cuyas propiedades físicas son las siguientes:

| | | |
|-----|--------------------------|--------|
| | Peso específico a 16°C. | 0,8742 |
| 25. | Peso molecular medio | 232 |
| | A.S.T.M. (D-158 Engler): | |
| | I.B.P. | 2F 535 |
| | 5 | 2F 545 |
| | 10 | 2F 550 |
| 30. | 50 | 2F 560 |

- 7 -
319803



| | | | |
|----|-----------------------------|----|--------|
| | 90 | °F | 580 |
| | 97 | °F | 592 |
| | F.B.P. | °F | 603 |
| | Indice de refracción a 20°C | | 1,4885 |
| 5. | Viscosidad a 20°C | | 14 |
| | Número Bromina | | 0,16 |

Otro hidrocarburo alcarilo adecuado es el compuesto llamado postdodecilbenceno que es una mezcla de monoalquilobencenos en la relación aproximada de 2:3. Sus

10. propiedades físicas son las siguientes:

| | | | |
|--|--------------------------|--|--------|
| | Peso específico a 38°C | | 0,8649 |
| | Peso medio molecular | | 365 |
| | Porcentaje sulfonatable | | 88 |
| | A.S.T.M. (D-158 Engler): | | |

| | | | |
|-----|--------|----|-----|
| 15. | I.B.P. | °F | 647 |
| | 5 | °F | 682 |
| | 50 | °F | 715 |
| | 90 | °F | 760 |
| | 95 | °F | 775 |
| 20. | F.B.P. | °F | 779 |

Indice de refracción a 23°C 1,4900

Viscosidad a:

| | | | |
|-----|------------------|-------------|------|
| | -10°C | centipoises | 2800 |
| | 20°C | do | 280 |
| 25. | 40°C | do | 78 |
| | 80°C | do | 18 |
| | Punto de anilina | °C | 69 |
| | Punto de vertido | °F | -25 |

La sulfonación puede conseguirse empleando bien
30. trióxido de azufre o bien un trióxido de azufre líquido

319803

19 NOV



- estabilizado con un contenido disponible de SO_3 mayor del 99 por ciento. Puede emplearse también el trióxido de azufre sin refinar, tal como se obtiene mediante la oxidación catalítica de dióxido de azufre. El trióxido de azufre puede emplearse sin diluir en forma líquida o gaseosa, pero es preferible usar un gas inerte como diluyente. De esta forma, se puede emplear el trióxido de azufre diluído con aire, nitrógeno, dióxido de azufre o metano. Concentraciones del 5 al 100 por ciento en peso del trióxido de azufre en el diluyente son empleables, pero preferimos concentraciones inferiores al 10%. Las temperaturas durante la reacción pueden ser mantenidas entre 30 y 100°C. Pero preferimos una temperatura comprendida entre 50 y 60°C, ya que por debajo de 50°C aumenta la viscosidad de la mezcla con el descenso de la temperatura. Con el aumento de la viscosidad se producen sobrecalentamientos locales con la consiguiente carbonización debido a las dificultades del mezclado. Cuando la temperatura de reacción se eleva por encima de unos 60°C, hay un incremento de la carbonización y el resultado de un oscurecimiento del producto.

En algunas sulfonaciones resulta conveniente utilizar un diluyente para el material que se sulfona. Ejemplos de estos diluyentes son el pentano, hexano, benceno, aceites minerales y dioxano.

- Hemos encontrado que la adición de agua al ácido sulfónico inmediatamente después de la sulfonación, produce una muy rápida y cuantitativa retirada de los anhídridos. La cantidad de agua empleada es crítica. En teoría, el agua necesaria es aproximadamente estequiométrica a una relación molar 1 a 1, y desde la base de peso, la cantidad de agua

319803

19



- requerida es pequeña puesto que 1 gramo de agua equivale teóricamente a 24,2 gramos de anhídrido sulfónico de dodecibenceno. En la práctica empleamos un exceso de agua. Las cantidades apropiadas de agua varían desde 0,5 a 20
5. partes por 100 partes de ácido sulfónico. Para obtener mejores resultados, nosotros preferimos el empleo de una zona más estrecha en la variación del agua, es decir, de 1 a 5 partes por cien del ácido sulfónico. La viscosidad de la mezcla aumenta cuando se usan más de 10 partes de agua,
10. y si la cantidad de ésta excede de 20 partes, la mezcla aumenta rápidamente en su viscosidad llegando a forma un gel. Bajo esta última condición el proceso de electrólisis es extremadamente lento. La temperatura a la cual se conduce el tratamiento con agua no es crítica, pudiendo
15. emplearse cualquier temperatura por debajo de 100°C. Las temperaturas preferidas varían de 30 a 60°C.

- Con objeto de descubrir la naturaleza de la presente invención todavía más claramente, se darán los siguientes ejemplos ilustrativos. Debe quedar entendido que
20. la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos establecidos en estos ejemplos en tanto que tales limitaciones están especificadas en las reivindicaciones anejas. Las partes señaladas se entienden por peso.

Ejemplo 1

25. Un reactor equipado con un agitador eficiente y medios para la introducción de un gas fué cargado con 400 partes de dodecibenceno, Mientras se agitaba vigorosamente y se mantenía la temperatura entre 50 y 60°C, se hicieron entrar, durante 50 minutos, 148 partes de trióxido de
30. azufre diluido en 905 partes de aire a 50°C. El material

319803

19 NOV



resultante fué enfriado a 30°C y se le añadieron 10 partes de agua durante unos cinco minutos. La temperatura se elevó a unos 45°C y la mezcla fué agitada durante cinco minutos más. La solución flúida clara resultante fué añadida a una solución acuosa de hidróxido sódico al 14% y el pH fué ajustado a 8. Se formó un barro blanco cremoso que analizando dió:

| | | |
|-----|---------------------------|-------------|
| | Agua | 44 |
| | Sulfonato de sodio activo | 53 |
| 10. | Sulfato de sodio | 1,8 |
| | Aceite libre | <u>1,25</u> |
| | Total | 100,05 |

El barro disuelto formaba soluciones claras en concentraciones de hasta el 25% a la temperatura ambiente. Después de 24 horas, y otra vez después de dos semanas, se hizo la determinación del pH, observando que éste era de 8, lo que indicaba que no se había producido reversión del pH.

Ejemplo 2

20. Se repitió el ejemplo 1 con la excepción de que se emplearon cantidades de agua que variaron de 0,5 a 20 partes aproximadamente en lugar de las 10 partes. Se obtuvieron resultados similares a los del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

25. Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron 400 partes de hielo en lugar de las 10 partes de agua. La solución resultante era muy viscosa y difícil de manejar. Fué neutralizada hasta un pH de 8. El barro resultante tenía una concentración de cerca del 50% de sulfonato activo de sodio. Después de 24 horas de reposo el barro tenía un pH inferior a 7. La dilución del barro con agua

30.

319803

19 NOV 1953



hasta concentraciones del 0,5% aproximadamente, de sulfonato activo, dió soluciones opacas.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 1 con la excepción de que

5. la mezcla de sulfonación (sin tratamiento de agua) fué neutralizada mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico al 14%. El barro resultante tenía una concentración del 53% aproximadamente de sulfonato activo de sodio y un pH de 8. La dilución del barro con agua hasta una

10. concentración del 0,2% de sulfonato activo dió soluciones nebulosas. Las soluciones de más concentración de sulfonato activo fueron, crecientemente, más nebulosas. Después de 24 horas se observó un pH inferior a 7. Mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico se ajustó nueva-

15. mente el pH a 8. Después de otras 24 horas el pH fué nuevamente inferior a 7.

Ejemplo 5

Se preparó sulfonato sódico de dodecibenceno en forma continua usando dos recipientes de reacción o sulfonadores apropiadamente diseñados para contener los reaccionantes líquidos y sus productos. Un recipiente alargado que cumple con este requerimiento es una modificación de una pieza de equipo que se expende comercialmente y se describe en las Patentes U. S. A. núms. 2.063.065 y 2.063.066,

20. concedidas en 8 de Diciembre de 1936. La modificación de estos equipos es la descrita en la solicitud co-pendiente de Horace E. Luntz y Daniel O. Popovac, Serial nº 396.822, archivada en Diciembre de 1953, ahora Patente nº 2.768.199 y asignada al actual cesionario. Cada equipo tiene 650,3 cm² de superficie

25. intercambiadora de calor, dos palas rascadoras y 9 chorros

30.

319803

19 NOV 1960



- para la inyección de agua o trióxido de azufre delante de cada pala rascadora. El árbol del equipo es accionado a 400 rpm. Se cargaron 13,15 Kg. de dodecilbenceno por hora en el equipo y se vaporizaron 4,53 kg. por hora de trióxido de azufre (101,5% en teoría) en un vaporizador a 41,1°C con una corriente de aire seco 0,01981 m³ por minuto. El vapor del vaporizador fué diluído con 0,2264 m³ por minuto de aire seco e introducido en el mismo equipo. El tiempo de contacto fué de 1/4 de segundo aproximadamente. La temperatura de salida fué de 77,21°C. Los productos del equipo fueron cargados en un separador donde se separaban continuamente los gases. Los ácidos sulfónicos desgasificados fueron cargados en forma continua en un segundo equipo, al cual se le añadían, también en forma continua, 0,317 Kg. por hora de agua. A la neutralización del ácido sulfónico resultante con solución acuosa de hidróxido sódico se obtuvo un barro de sulfonato sódico de dodecilbenceno, que analizado, dió en seco: 1,18 de sulfato sódico, 2,02 de aceite libre (2,10 por ciento en los activos) y 96,1 por ciento de activos. A la dilución con agua se obtuvo una solución clara brillante casi incolora.

Ejemplo 6

- Se preparó en forma continua postdodecilbenceno sulfonato sódico usando el equipo y método del Ejemplo 5, Se cargaron 18,14 Kg. de postdodecilbenceno por hora en un equipo y se evaporaron 4,07 kg. de trióxido de azufre por hora en un vaporizador a 41,1°C, con una corriente de aire seco de 650,3 cm³ por minuto. El vapor del vaporizador fué diluído con una cantidad adicional de aire para dar una relación en volumen aire/SO₃ de 17,9:1, introduciendo el mis-

319803

19



mo en el equipo. El tiempo de contacto fué de 1/4 de segundo aproximadamente. La temperatura de salida era de 76,6°C.

Los productos del equipo fueron cargados en un separador donde los gases fueron separados en forma continua.

5. Los ácidos sulfónicos desgasificados fueron cargados continuamente en el segundo equipo al que se añadieron en forma continua 0,317 Kg. de agua por hora. A la neutralización del ácido sulfónico resultante con hidróxido sódico se obtuvo una solución de sulfonato sódico de postdodecibenceno
10. en forma de barro que contenía el 53 por ciento de sulfonato de sodio activo y el 1,8 por ciento de sulfato de sodio, no mostrando reversión del pH en el reposo.

Aunque se han descrito incorporaciones particulares de la invención, quedará entendido, por supuesto, que

15. la invención no queda limitada a las mismas puesto que pueden hacerse en ella numerosas modificaciones, pretendiéndose cubrir con las reivindicaciones anejas que tales modificaciones caigan dentro del espíritu y alcance de la presente invención.

20.

N O T A

La Patente de Introducción que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SULFONATOS ALCARIL ESTABLES", citándose como Fuente de procedencia la Patente en U. S. A. nº 2.928.867, concedida en 15 de Marzo de 1960, a nombre de la Sociedad solicitante, según las características esenciales de las siguientes:

25.

319803

19 NOV 1957



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, caracterizado porque comprende la reacción de un hidrocarburo alcarilo con trióxido de azufre

5. bajo condiciones de sulfonación, la adición de agua al ácido sulfónico alcarilo resultante a una temperatura por debajo de unos 100°C en el que la cantidad de agua añadida varía de 0,5 a 20 partes por 100 de dicho ácido sulfónico, la neutralización de dicho ácido sulfónico y luego

10. la recuperación del sulfonato alcarilo.

2ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, caracterizado porque comprende la reacción de un hidrocarburo alcarilo con trióxido de azufre bajo condiciones de sulfonación, la adición de agua al

15. ácido sulfónico alcarilo resultante a una temperatura comprendida entre 30 y 60°C, y en el que la cantidad de agua añadida varía desde 0,5 a 20 partes por 100 partes de ácido sulfónico, la neutralización de dicho ácido sulfónico y luego la recuperación del sulfonato alcarilo.

20. 3ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, caracterizado porque comprende la reacción de un hidrocarburo alcarilo con trióxido de azufre bajo condiciones de sulfonación, la adición de agua al ácido sulfónico resultante a una temperatura por debajo

25. de unos 100°C, en el que la cantidad de agua añadida varía entre 1 y 5 partes por 100 partes de dicho ácido sulfónico, la neutralización de dicho ácido sulfónico y luego la recuperación del sulfonato alcarilo.

30. 4ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, caracterizado porque comprende la reac-

319803

19 NOV



ción de un hidrocarburo alcarilo con trióxido de azufre bajo condiciones de sulfonación, la adición de agua al ácido sulfónico resultante a una temperatura comprendida en un rango entre 30 y 60°C, variando la cantidad de agua añadida de 1 a 5 partes por 100 partes de dicho ácido sulfónico, la neutralización de dicho ácido sulfónico y la recuperación del sulfonato alcarilo.

5ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 1ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es el dodecilbenceno.

6ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 2ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es el dodecilbenceno.

7ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 3ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es el dodecilbenceno.

8ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 4ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es el dodecilbenceno.

9ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 1ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es una mezcla de monoalquilbencenos y dialquilbencenos en una relación aproximada de 2:3, teniendo dicha mezcla su punto de ebullición en la zona de 341,6°C a 414,9°C.

10ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 2ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es una mezcla de monoalquilbencenos y dialquilbencenos en la proporción aproximada de 2:3, teniendo dicha mezcla su punto de ebulli-

319803

19 NOV



ción comprendido en la zona de 341,6°C a 414,9°C.

11ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 3ª y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es una mezcla de monoalquilbencenos y dialquilbencenos en la relación aproximada de 2:3, teniendo dicha mezcla su punto de ebullición en la zona comprendida entre 341,6°C a 414,9°C.

12ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, según la reivindicación 4ª, y caracterizado porque el hidrocarburo alcarilo es una mezcla de monoalquilbencenos y dialquilbencenos en la relación aproximada de 2:3, teniendo dicha mezcla su punto de ebullición comprendido en la zona de unos 341,6°C a 414,9°C.

13ª.- Procedimiento de preparación de sulfonatos alcaril estables, caracterizado porque la hidrolización del anhídrido de ácido sulfónico de dodecilbenceno que existe en pequeñas cantidades mezclado con los ácidos sulfónicos de dodecilbenceno, comprende la incorporación a los mismos de una cantidad de agua equivalente al menos a la cantidad teóricamente requerida para convertir los anhídridos presentes en ácidos, pero insuficiente para producir la dilución sustancial de los ácidos sulfónicos.

14ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SULFONATOS ALCARIL ESTABLES.

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../..

319803 19 NOV



sente memoria, que consta de diecisiete hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 NOV. 1965

CONTINENTAL OIL COMPANY

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

Firmado: M.^a Dolores Jorquera