

PATENTE DE INVENCION  
I.C.I. Case No. D. 18197.

329703

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para fabricar tintes de ftalocianina"

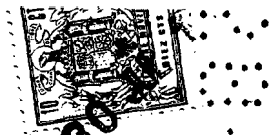
*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

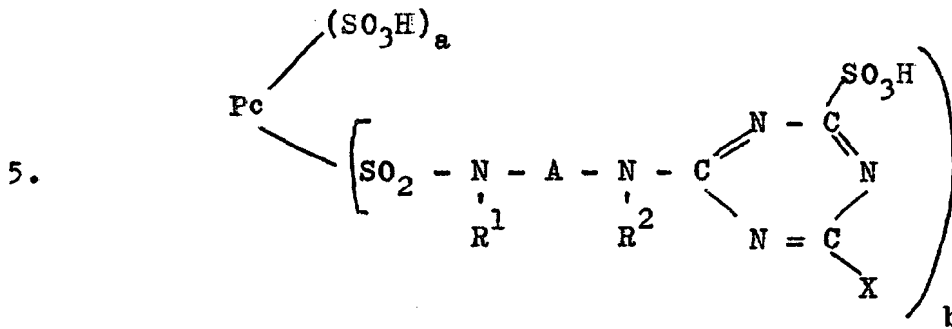
Este invento se refiere a tintes de ftalocianina y se relaciona mas especialmente con tintes ftalocianina adecuados para colorear materiales textiles, en particular materiales textiles celulósicos.

5.

De acuerdo con este invento, se proporció-



nan tintes de ftalocianina que en la forma de sus ácidos libres están representados por la fórmula,



10. en la que Pc representa el radical ftalocianina de cobre,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan cada una, independientemente, átomos de cobre o radicales alquilo o hidroxialquilo, A representa un radical alquileno, X representa un grupo ácido sulfónico, alcoxi, ariloxi o amino sustituido o no, a representa un número de 0 a 2 y b representa un número de 1 a 4, a condición de que la suma de a y b no exceda de 4.

15.

Los radicales alquileno representados por A son, con preferencia, radicales alquileno inferior, o sea radicales alquileno que contengan de 1 a 6 átomos de carbono, y como ejemplos de estos radicales alquileno, pueden mencionarse los radicales metileno, trimetileno, propileno, tetrametileno y, sobre todo, los radicales etileno.

20.

Los radicales alquilo e hidroxialquilo representados por  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son con preferencia, radicales alquilo e hidroxil inferiores, radicales alquilo inferior, en los que alquilo inferior significa radicales alquilo que contengan de 1 a 4 átomos de carbono. Como ejemplos específicos de los radicales representados por  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , pueden citarse los radicales metilo, etilo, propilo, butilo,  $\beta$ -hidroxietilo y  $\beta$ - ó  $\gamma$ -hidroxipro-

25.

30.



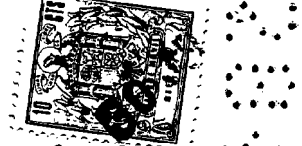
pilo.

- Los radicales alcoxi representados por X son preferiblemente radicales alcoxi inferiores que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, y como ejemplos de estos radicales pueden mencionarse los radicales propoxi, etoxi y, sobre todo, metoxi. Los radicales ariloxi representados por X son, preferentemente, radicales fenoxi que pueden contener substituyentes distintos de los grupos ácido sulfónico, y como ejemplos de estos radicales pueden mencionarse los grupos clorofenoxi, metoxifenoxi y metilfenoxi. Los grupos amino substituidos, representados por X, pueden ser grupos alquilamino inferiores, tales como metilamino, etilamino, dimetilamino y dietilamino, o grupos alquilamino inferiores substituidos, tales como  $\beta$ -cianoetilamino y di( $\beta$ -cianoetil)amino, grupos hidroxil inferior alquilamino tales como  $\beta$ -hidroxietilamino y di( $\beta$ -hidroxietil)amino, grupos ciclohexilamino, morfolino y piperidino, y grupos arilamino tales como anilino, N-metilnilino y naftilamino, que contengan substituyentes distintos de los grupos ácido sulfónico, por ejemplo átomos de cloro o grupos metilo o metoxi. Sin embargo, se prefiere que X represente el radical metoxi.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Cada uno de los grupos ácido sulfónico o sulfonamida substituida, en los tintes de ftalocianina de este invento, se acopia directamente a un átomo de carbono que ocupa la posición 3 ó 4 del anillo bencénico presente en el radical ftalocianina de cobre, representado por Ec.

25.

20. Los números representados por a y b son



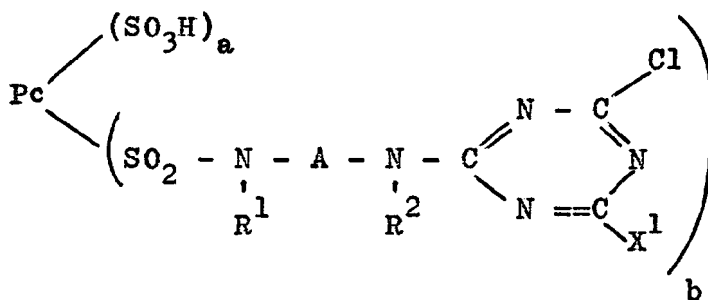
los valores medios de los números de ácido sulfónico y de los números de ácido sulfónico y de los grupos sulfamida substituida, respectivamente, que se hallan presentes en los tintes de ftalocianina de este invento.

5.

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación de tintes de ftalocianina, como se ha definido, que comprende el tratar con una sal de ácido sulfuroso, un compuesto de ftalocianina que, en la forma del ácido libre está representado por la fórmula,

10.

15.



Formula I

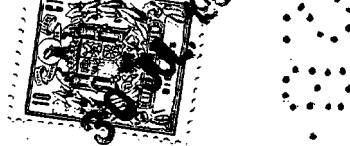
en la que Pc, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, a y b tienen los significados antes indicados, y X<sup>1</sup> representa un átomo de cloro o un grupo alcoxi, ariloxi o amino substituido o no.

20.

25.

El procedimiento de este invento, puede aplicarse convenientemente agitando el compuesto de ftalocianina y la sal de ácido sulfuroso (tal como sulfito de sodio o de potasio) juntos en medio acuoso, con preferencia a una temperatura comprendida entre 10 y 100°C, y, a continuación, aislando el tinte resultante por un método convencional. Con objeto de facilitar la reacción, resulta a menudo ventajoso el añadir una pequeña cantidad de una amina terciaria,

30.



tal como trimetilamina, piridina, 1:4-diazabicyclo-(2:2:2)-octano, nicotinato sódico o 4:4'-bipiridilo al medio de reacción. Este último puede contener también agentes de solubilización, tales como urea o dimetilformamida.

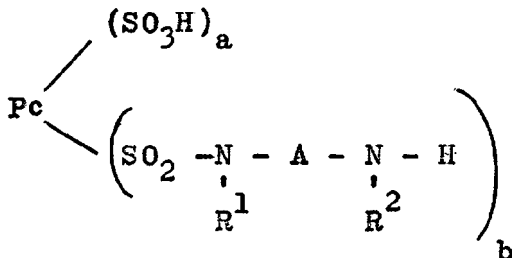
5.

Si se desea, los tintes de ftalocianina de acuerdo con este invento, pueden aislarse y/o secarse en presencia de un agente tampon que proporciona (en solución acuosa) un pH de 6 a 8, y como ejemplos de estos agentes, pueden mencionarse mezclas de fosfato monoácido de sodio y de fosfato diácido de potasio.

10.

Los compuestos de ftalocianina de la fórmula I pueden a su vez obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de ftalocianina de la fórmula,

15.

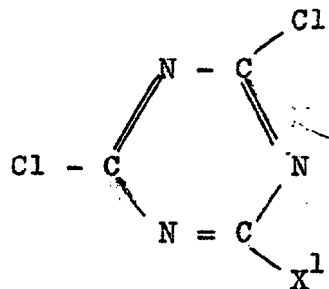


Formula II

20.

en la que Pc, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, a y b tienen los significados indicados, con b proporciones moleculares de una 1:3:5-triacina de la fórmula,

25.



Formula III

en la que X<sup>1</sup> tiene el significado antes indicado, o con b proporciones moleculares de cloruro cianúrico y convirtiendo a continuación uno de los dos átomos

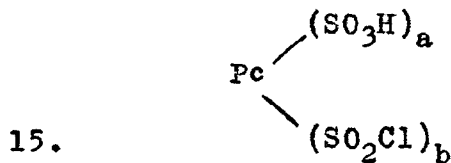
30.



de cloro restantes acoplados a cada uno de los anillos triacínicos, en el grupo amino preciso, substituido o no, por reacción con amoniaco o la amina adecuada.

5. Como ejemplos específicos de las 1:3:5-triacinas mencionadas de fórmula III, pueden citarse cloruro cianúrico, 2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triacina, 2:4-dicloro-6-fenoxi-1:3:5-triacina y 2:4-dicloro-6-anilino-1:3:5-triacina.

10. Los compuestos de ftalocianina de fórmula II pueden a su vez obtenerse haciendo reaccionar, en medio acuoso, un sulfoncloruro de ftalocianina de cobre de la fórmula,



Formula IV

en la que Pc, a y b tienen los significados indicados, con una diamina de la fórmula,



Formula V

25. en la que A, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados indicados y, si el sulfoncloruro de ftalocianina de cobre contiene menos del número de grupos ácido sulfónicos precisos en el compuesto de la fórmula II, hidrolizando los grupos sulfoncloruro que no han reaccionado con la diamina, para pasar a grupos ácido sulfónicos.

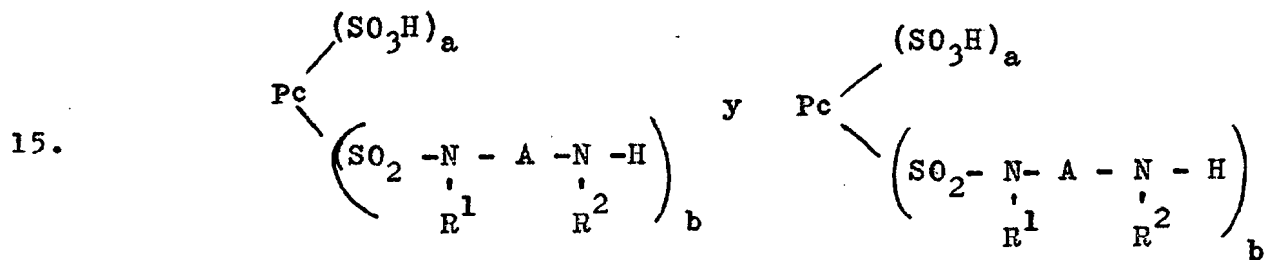
30. Los sulfoncloruros de ftalocianina de cobre de la fórmula IV, pueden a su vez obtenerse tratando



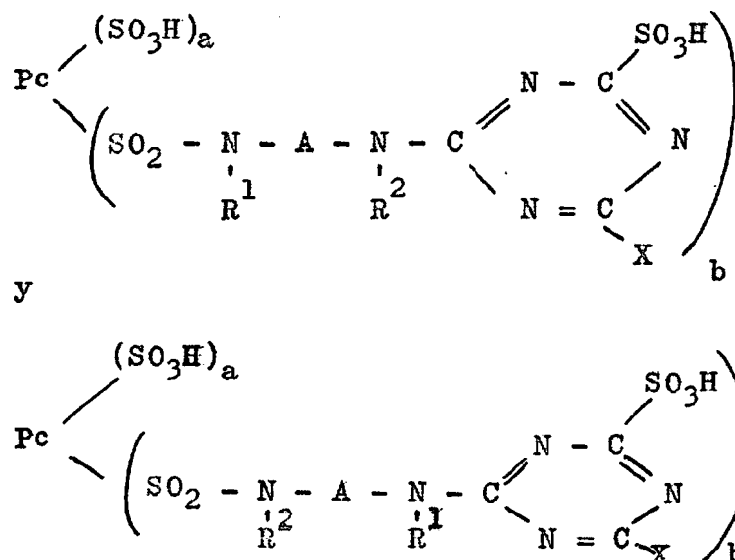
con ácido clorosulfónico, ftalocianina de cobre ó una ftalocianina de cobre que contenga de 1 a 4 grupos ácido sulfónico.

5. Como ejemplos específicos de diaminas de la fórmula V, pueden citarse etilen-diamina, 1:3-propilen diamina, N-metilentilendiamina, N:N'-dimetiletildiamina y N-( -hidroxietyl)etilendiamina.

10. Cuando el compuesto de fórmula V es una diamina asimétrica (por ejemplo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no tienen el mismo valor) entonces el compuesto resultante de ftalocianina de la fórmula II, puede estar constituido por una mezcla de los dos compuestos de las fórmulas,



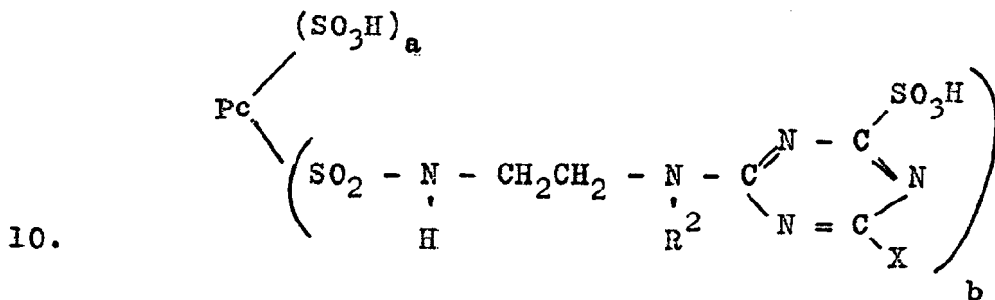
20. Esta mezcla al reaccionar con la triacina de fórmula III, proporcionará una mezcla de compuestos de ftalocianina de fórmula I que, al tratarse con una sal de ácido sulfuroso proporcionarán una mezcla de tintes de ftalocianina de este invento que, en forma de ácidos libres se representan por las fórmulas,





en las que Pc, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A, X, a y b tienen los significados anteriores.

5. Una clase preferida de los tintes de ftalocianina de este invento, comprenden los tintes de ftalocianina que en forma de ácidos libres están representados por la fórmula,

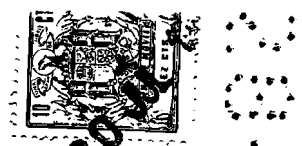


en la que Pc, R<sup>2</sup>, X a y b tienen los significados antes mencionados.

15. En esta clase, se prefiere que X represente el radical metoxi, Se prefiere también que R<sup>2</sup> represente el radical β- hidroxietilo.

20. Los tintes de ftalocianina como antes se define, son interesantes para el teñido de materiales textiles como materiales textiles de lana, y mas especialmente materiales textiles celulósicos tales como algodón, lino y rayón viscosa. Dichos tintes se aplican con preferencia a materiales textiles celulósicos, en combinación con un tratamiento con un agente fijador de ácido, tal como carbonato sódico, hidróxido sódico o fosfato trisódico, que puede aplicarse antes durante o después de la aplicación de los tintes; o pueden usarse sustancias tales como bicarbonato sódico o tricloroacetato sódico, que al calentarse o tratarse con vapor desprendan una agente de fijación de ácido.

30. Los tintes citados pueden aplicarse a materia-



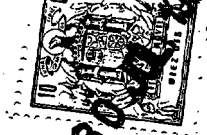
- les textiles celulósicos por cualquiera de los métodos corrientemente usados para la aplicación de tintes reactivos. Cuando así se aplican a materiales textiles celulósicos, los mencionados tintes de ftalocianina
5. proporcionan coloraciones azul-verdoso brillantes que poseen excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo, especialmente con respecto al manchado de cualesquiera materiales textiles blancos presentes durante los tratamientos en húmedo. Los tintes de ftalocianina citados, se fijan enérgicamente en los materiales textiles celulósicos de tal modo que permanece muy poco o ningún tinte sin reaccionar y por tanto hidrolizado en el material textil, y por lo tanto no se precisan prolongados tratamientos de lavado para eliminar con ellos los tintes sueltos mencionados al terminar los procesos de tinción o estampado.
- 10.
- 15.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los Ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.

20. EJEMPLO 1 -

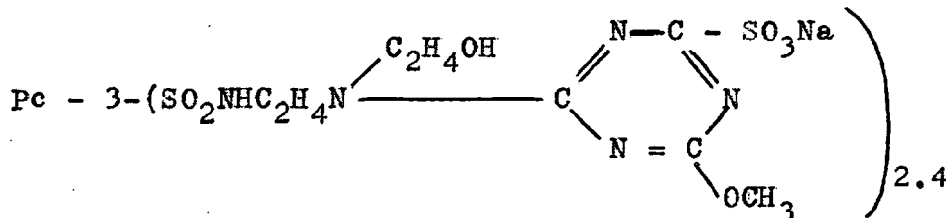
Una mezcla de 18 partes de 2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triacina, 40,5 partes de ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \text{sulfon-N-}[\beta - (\beta\text{-hidroxietilamino})\text{-etil}] \text{amida} \right\}_2$ , 180 partes de urea y 700 partes de agua, se agitan durante 90 minutos, de 35 a 40°C, mientras se añade gradualmente una solución acuosa al 4% de hidroxido sódico, para mantener el pH de la mezcla entre 6 o 7. El precipitado sólido se filtra luego para separarlo y se lava con solución acuosa de cloruro sódico al 10%.

30. El sólido resultante se agita a continuación



5. en 400 partes de agua se añaden 50 partes de cristales de sulfito sódico y 4 partes de piridina, y la mezcla se agita durante 4 horas a 65°C. La mezcla a continuación se enfría a 20°C, se agrega una solución de 7 partes de fosfato monosódico y 14 partes de fosfato mono-potásico en 100 partes de agua, seguida por 100 partes de cloruro sódico, y el tinte precipitado se separa por filtración y se seca.

10. El tinte resultante se comprueba por análisis que es un compuesto de la fórmula,

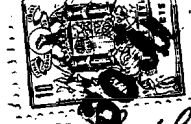


15. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos junto con un tratamiento con un agente fijador de ácido, el tinte proporciona matices azul verdoso de excelentes resistencia para la luz y los tratamientos en húmedo.

20. La ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \text{sulfon-N} - \left[ \beta - (\beta' - \text{hidroxietilamino})\text{etil} \right] \text{amida} \right\}_{2.4}$  usada en el ejemplo anterior se obtuvo a su vez haciendo reaccionar ftalocianina de cobre (3-sulfoncloruro) $_{2,4}$  con N-( $\beta$ -hidroxietil)etilendiamina en medio acuoso.

25. EJEMPLO 2

30. En lugar de las 40,5 partes de ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \text{sulfon-N} - \left[ \beta - (\beta' - \text{hidroxietilamino})\text{etil} \right] \text{amida} \right\}_{2,4}$ , usadas en el ejemplo 1, se emplean 38,4 partes de ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \text{sulfon-N} \left[ \beta - (\beta' - \text{hidroxietilamino})\text{etil} \right] \text{amida} \right\}_{3,0}$  - 3-(ácido sulfónico) $_{1,0}$  ó 31,0 par-



tes de ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \text{sulfon-N-} \left[ \beta - (\beta' \text{-hidroxietilamino)etil} \right] \text{amida} \right\}_{4,0}$  y se obtiene un tinte análogo.

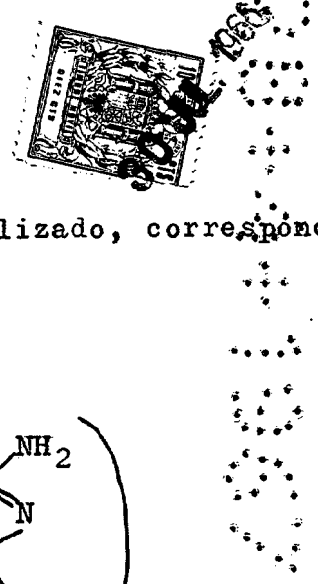
Los materiales de partida utilizados en este Ejemplo pueden obtenerse a su vez haciendo reaccionar

5. N-( $\beta$ -hidroxietil)etilendiamina, con ftalocianina de cobre tri-3-sulfon-cloruro mono-3-ácido sulfónico, y ftalocianina de cobre tetra-3-sulfoncloruro, respectivamente, en medio acuoso.

EJEMPLO 3

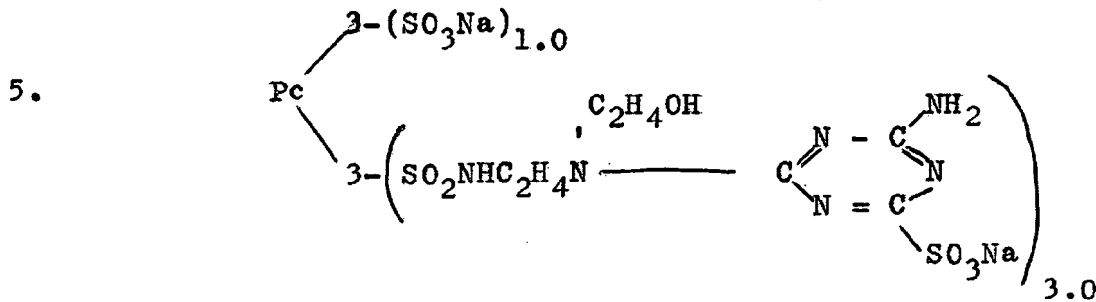
10. Una solución de 7,5 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona, se añade a una mezcla agitada de 15,6 partes de ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \text{sulfón-N-} \left[ \beta - (\beta' \text{-hidroxietilamino)etil} \right] \text{amida} \right\}_{3,0}$ -3-(ácido sulfónico) $_{1,0}$ , 70 partes de urea y 210 partes de agua a 5°C, y la mezcla resultante se agita durante 60 minutos a 0-5°C, mientras el pH de la mezcla se conserva a 6,5 por adición gradual de una solución acuosa al 4% de hidroxido sódico. Se añaden 55 partes de una solución acuosa 4N de hidróxido amónico, y la mezcla se agita durante 2 horas a 40-55°C. El precipitado sólido se separa por filtración y se lava con solución acuosa al 10 % de cloruro sódico.

- El sólido resultante se agita en 200 partes de agua, 20 partes de cristales de sulfito sódico y se agregan 2 partes de piridina, y la mezcla se agita a continuación durante 4 horas a 65°C y luego, durante 1 hora, a 85°C. La mezcla se enfría a continuación a 20°C, se agregan 7 partes de fosfato monoácido de sodio, 14 partes de fosfato monopotásico y 40 partes de cloruro sódico, y el tinte precipitado se separa por
- 25.
- 30.



filtración y se seca.

El tinte resultante, analizado, corresponde a la fórmula,



10. En lugar de las 15,6 partes del material de partida utilizado en el ejemplo anterior, se utilizan 12,4 partes de ftalocianina de cobre 3-{sulfon-N-[β(β'-hidroxietilamino)etil]amida}4,0 ó 16,5 partes de ftalocianina de cobre 3-{sulfón-N-[β-(β'-hidroxietilamino)etil]amida}2,4 y se obtienen tintes análogos.

15. EJEMPLO 4

Se prepara una pasta para el estampado que contiene,

	Tinte del Ejemplo 1	3,0 partes
	Urea	20,0 "
20.	m-nitrobenceno sulfonato sódico	1,0 "
	carbonato sódico	1,5 "
	solución acuosa al 4 % de alginato sodi	35,0 "
	co	
	agua	<u>39,5 "</u>
		100,0 partes

25. La pasta para el estampado, se aplica a una tela de algodón de tejido mercerizado mediante un rodillo de estampar, y la tela estampada resultante después de secarse a 70°C, se seca durante 5 minutos a 150°C en una estufa de aire caliente. La tela estampada se aclara luego con agua, se trata durante 2 mi-

30.



nutos en una solución acuosa al 0,3 % de un detergente sintético, a 100°C, se enjuaga nuevamente en agua y finalmente se seca. La tela queda estampada en una tonalidad azul verdosa brillante, de excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo, especialmente en relación con el manchado de materiales blancos adyacentes.

5.

En lugar de las tres partes del tinte del Ejemplo 1 utilizadas en este Ejemplo, puede usarse cualquiera de los tintes de los Ejemplos 2 y 3, obteniéndose resultados análogos.

10.

EJEMPLO 5

En lugar de las 40,5 partes de ftalocianina de cobre 3 {sulfon-N-[β-(β'-hidroxietilamino)etil]amida} <sub>2,4</sub>, usadas en el Ejemplo 1, usadas en el Ejemplo 1, se emplean 38,4 partes de ftalocianina de cobre 3 {sulfon-N-[β-(β'-hidroxietilamino)etil]amida} <sub>3,0</sub>-3-(ácido sulfónico) <sub>1,0</sub> y en lugar de las 18 partes de 2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triacina usadas en el Ejemplo 1, se utilizan:

15.

20.

(a) 24,2 partes de 2:4-dicloro-6-fenoxi-1:3:5-triacina, 6

(b) 25,6 partes de 2:4-dicloro-6-p-metilfenoxi-1:3:5-triacina, 6

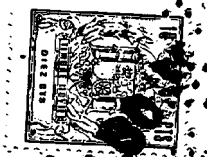
25.

(c) 25,6 partes de 2:4-dicloro-6-o-metilfenoxi-1:3:5-triacina, 6

(d) 27,7 partes de 2:4-dicloro-6-p-clorofenoxi-1:3:5-triacina, 6

30.

(e) 20,9 partes de 2:4-dicloro-6(β-hidroxietilamino)-1:3:5-triacina, 6



5. (f) 24,1 partes de 2:4-dicloro-6-anilino-1:3:5-triacina, con lo cual se obtienen los tintes correspondientes, en los que X representa un grupo fenoxi, p-metilfenoxi, o-metilfenoxi, p-clorofenoxi, -hidroxietilamino, ó anilino.

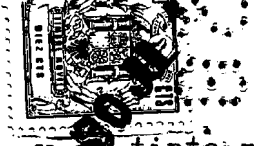
EJEMPLO 6

10. En lugar de las 55 partes de solución acuosa 4N de hidróxido amónico empleadas en el Ejemplo 3, se utilizan las cantidades equivalentes de una solución acuosa al 10% de etilamina o dimetilamina, con lo cual se obtienen los tintes correspondientes en los que X representa un grupo etilamino o dimetilamino.

EJEMPLO 7

15. Una solución de 7,5 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona, se añade a una mezcla agita de 15,6 partes de ftalocianina de cobre 3- $\left\{ \begin{array}{l} \text{sul-} \\ \text{fon-N-} \left[ \beta - (\beta' \text{-hidroxietilamino)etil} \right] \text{amida} \end{array} \right\}_{3,0}$ -3-(ácido sulfónico) $_{1,0}$ , 70 partes de urea y 210 partes de agua a 5°C, y la mezcla resultante se agita durante 60 minutos a 0-5°C mientras se mantiene a 6,5 el pH de la mezcla, por adición gradual de una solución acuosa al 4% de hidróxido sódico. Se añaden 20 partes de cloruro sódico. El sólido precipitado se separa por filtración y se lava con solución acuosa al 10% de cloruro sódico.
- 20.
- 25.

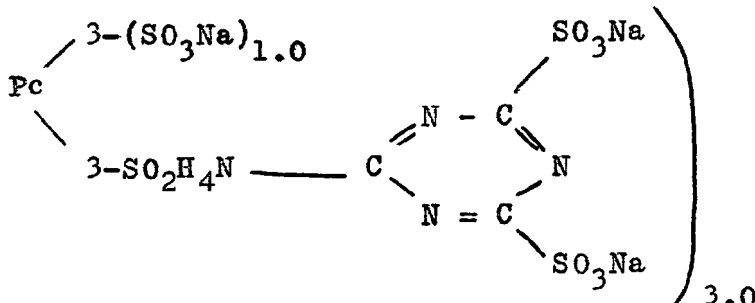
30. El sólido resultante se añade a 50 partes de urea, 50 partes de agua y 40 partes de cristales de sulfito sódico y la mezcla se agita a continuación a 50°C durante 4 horas. A continuación se enfría la mezcla a 20°C, se agregan 500 partes de agua el tinte se preci-



pita por la adición de cloruro sódico, y el tinte precipitado se filtra y se seca.

El tinte resultante se comprueba, por análisis que corresponde a la fórmula,

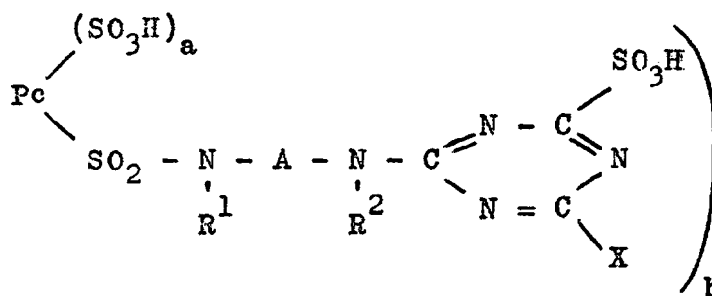
5.



10.

La tabla siguiente proporciona otros ejemplos de los tintes de ftalocianina de este invento, que en la forma de ácidos libres tienen la fórmula,

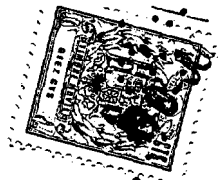
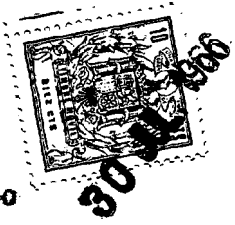
15.



cuyos símbolos tienen los valores indicados en las columnas respectivas de la Tabla.

20.

Dichos tintes pueden obtenerse por métodos análogos a los descritos en los Ejemplos I a 7, haciendo reaccionar con sulfato sódico los compuestos correspondientes de tintes de ftalocianina de fórmula I



R<sup>1</sup>

R<sup>2</sup>

hidrogeno

-hidroxiotilo

etilenino

id.

id.

id.

id.

id.

dimetilamino

id.

id.

id.

id.

metilo

metoxi

id.

otilo

id.

metilo

metilo

id.

hidrogeno

hidrogeno

id.

id.

id.

id.

etileno

-hidroxiotilo

-hidroxiotilo

hidrogeno

metilo

id.

id.

otilo

id.

id.

id.

metoxi

id.

metilo

id.

id.

id.

fenoxi

id.

id.

p-metilfenoxi

id.

id.

o-metoxifenoxi

id.

id.

p-clorofenoxi

id.

id.

-hidroxiotilant

id.

id.

no.  
anilino

id.

otilo

fenoxi

id.

id.

p-metilfenoxi

id.

id.

p-metoxifenoxi

id.

id.

o-clorofenoxi

id.

id.

di(-hidroxiotil)-amino

id.

id.

anilino

id.

-hidroxiotilo

- SO<sub>2</sub>H

id.

metilo

- SO<sub>2</sub>H

id.

otilo

- SO<sub>2</sub>H

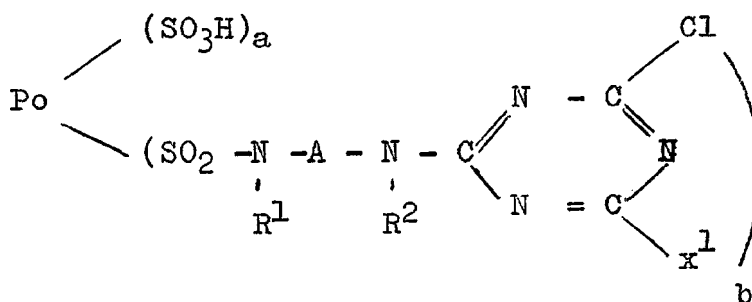
	<u>Ejemplo</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>A</u>
	8	0	4.0	etileno
	9	0	2.4	id.
	10	0	4.0	id.
5.	11	0	2.4	id.
	12	0	2.4	id.
	13	0	2.4	id.
	14	0	2.4	id.
	15	0	2.4	id.
10.	16	0	2.4	propileno
	17	0	2.4	etileno
	18	1.0	3.0	id.
	20	0	4.0	id.
	21	0	4.0	id.
15.	22	1.0	3.0	id.
	23	1.0	3.0	id.
	24	1.0	3.0	id.
	25	1.0	3.0	id.
	26	1.0	3.0	id.
20.	27	1.0	3.0	id.
	28	1.0	3.0	id.
	29	1.0	3.0	id.
	30	1.0	3.0	id.
	31	1.0	3.0	id.
25.	32	1.0	3.0	id.
	33	1.0	3.0	id.
	34	1.0	3.0	id.
	35	1.0	3.0	id.
	36	1.0	3.0	id.





en la que PO representa el radical ftalocianina de cobre. R y R representan cada una independientemente átomos de hidrógeno o radicales alquilo o hidroxialquilo, A representa un radical alquileno, X representa un grupo ácido.

5. sulfónico, alcoxi, ariloxi o amino sustituido o no, a representa un número de 0 a 2 y b representa un número de 1 a 4, a condición de que la suma de a y b no exceda de 4, caracterizado porque comprende tratar con una sal de ácido sulfuroso un compuesto de ftalocianina que, en la forma de ácido libre esté representado por la fórmula:
- 10.



15. en la que Pc, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, a y b tienen los significados anteriormente indicados y X<sup>1</sup> representa un átomo de cloro ó un grupo aloxi, ariloxi ó amino, substituido o no, efectuándose el tratamiento del compuesto ftalocianina con la sal del ácido sulfuroso en presencia de una cantidad catalítica de amina terciaria y/o un agente solubilizante, tal como urea.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque A representa el radical etileno.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque X representa el radical actoxi.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizados porque R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno.

30. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque R<sup>2</sup> ro-



presenta el radical -hidroxietilo

6.- Procedimiento para fabricar tintes de ftalocianina, tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

30-7-66

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz