

351 11

26



# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO  
PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES TENSIÓ-  
ACTIVAS".

a favor de

RAFFINERIE TIRLEMONTAISE

domiciliado en 182, avenue de Tervueren,

BRUXELLES - BELGICA.

PRIORIDAD: de las solicitudes de patente luxem-  
burguesas nº 49.607 del 8.10.65 y nº  
50.954 del 22.4.66.

MGS.-



26

Se refiere el presente invento a nuevas composiciones tensio-activas, así como a un nuevo procedimiento para prepararlas.

5 Se ha propuesto preparar un oligosacárido combinado con una cadena grasa por transesterificación, lo que supone la reacción de un ester de ácido graso de alcohol inferior o de una grasa con el sacárido escogido, en un disolvente, en presencia de un catalizador básico. El disolvente de reacción normalmente utilizado es bastante costoso e igualmente bastante tóxico, como en el caso de la dimetilformamida o del dimetil sulfóxido.

10 El producto de este tipo de reacción no es particularmente soluble en agua, y teniendo esto en cuenta se ha propuesto emplear para la reacción un ácido graso conteniendo un grupo hidrófilo, o forzar al producto de transesterificación a sufrir una polioxietilenización por reacción con el óxido de etileno. En tales casos, sin embargo, las desventajas asociadas a la reacción de transesterificación subsisten.

15 Se ha propuesto también efectuar la reacción polioxietilenizando primeramente el sacárido y transesterificándolo luego una vez polioxietilenizado. En este caso, no obstante, aunque no existan ya disolventes costosos, es necesario todavía operar en un medio anhidro y el procedimiento implica entonces dos fases de reacción sucesivas y distintas.

20 Se ha descubierto recientemente que la polioxialquilización y la transesterificación por un ester de ácido graso de sacáridos pueden también realizarse ambos en una sola fase. Además, se ha descubierto que pueden producirse

25  
30



26

5 igualmente productos polioxiálquilizados grasos de valor de una manera análoga partiendo de sustancias que contengan un hidrógeno reactivo o lábil, distintas de los sacáridos, por polioxiálquilización y transesterificación con un ester de ácido graso en una sola fase. De una manera general, estos otros productos son igualmente compuestos tensio-activos muy interesantes.

10 Una ventaja que presenta el procedimiento del presente invento consiste en que no implica la utilización de un disolvente. Cuando la materia que contiene el hidrógeno reactivo, por ejemplo, un azúcar, no es soluble en el ester de ácido graso (licuado o normalmente líquido), la reacción se realiza en un medio heterogéneo y se cree que comienza por la polioxiálquilización del reactivo sólido. El producto de polioxiálquilización es miscible con el reactivo graso y sufre entonces una transesterificación en presencia de un catalizador. Aunque no se desee limitarse a esta teoría particular del procedimiento del invento, este mecanismo de reacción considerado explicaría asimismo la naturaleza mixta interesante de las especies moleculares obtenidas, naturaleza que da al producto obtenido características físicas útiles.

15  
20  
25 Aunque el hecho de que la presencia de un disolvente no es necesario, constituye una ventaja importante del presente invento, no excluyéndose la presencia de un disolvente. Considerando, sin embargo, que un disolvente cualquiera representaría normalmente un diluyente indeseable en el producto eventual, del que debería ser probablemente separado, la presencia de un tal disolvente debería normalmente ser evitada.

30



5

Entre las materias que tienen un grupo funcional que comprende un hidrógeno reactivo o lábil, aparte de los sacáridos, y que se les pueden emplear en el procedimiento del invento, se pueden mencionar los alcoholes, los polioles, los ácidos hidroxicarboxílicos, los fenoles, los polifenoles, las aminas primarias y secundarias, las amidas o las imidas y los compuestos carboxílicos.

10

Entre los sacáridos susceptibles de participar en esta reacción, se pueden mencionar los mono-, di-, tri- y polisacáridos, y en particular, las glucosas, las fructosas, las sacarosas, las refinosas, las melibiosas, las xilosas, los glicógenos, las dextranas, las dextrinas, etc. Se pueden utilizar asimismo las melazas secas.

15

Debe tenerse en cuenta que el término "melazas" no se limita a los subproductos obtenidos en la fabricación y la refinación del azúcar, sino que debe tomarse en sentido más amplio. Todo subproducto de una fabricación cualquiera, desde el momento en que encierra un glúcido o un sacárido en forma seca, puede también convenir. Se pueden citar aquí, por ejemplo, la "melaza hidrol" y la "melaza citrus".

20

Entre los derivados de los sacáridos, se pueden citar los éteres, los esteres y los éteres-esteres tales como, por ejemplo, la penta-alilsacarosa, el éter  $\beta$ -cianoetilico de sacarosa, el ecateto y el benzoato de sacarosa, el diacetato de glucosa, el tetra-etil éter de glucosa y el metil éter acetato de glucosa.

25

Entre los alcoholes, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes grasos, con un contenido de 1 a 10 átomos de carbono, los alcoholes cíclicos, como el ciclohexanol, los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico, y los alco-

30



holes terpénicos, como el geraniol y el linalol.

Entre los polioles que se pueden utilizar, se pueden citar el sorbitol, el manitol, el pentaeritritol, el inositol, el sorbitán, etc.

5

Entre los derivados de los polioles, se pueden citar los éteres, los esteres y los éteres-esteres, como, por ejemplo, el acetato de sorbitol, el alil-manitol, etc.

10

Entre los fenoles y los polifenoles, se pueden utilizar, por ejemplo, los mono-, di- y trifenoles, los cresoles, los xilenoles, etc.

15

Las sustancias químicas que contienen uno o más hidrógenos lábiles, pertenecientes a uno o a varios grupos de aminas aromáticas o alifáticas, primarias o secundarias, son sustancias de cadena aromática o alofática provistas de un grupo de aminas primarias o secundarias y de 1 a 8 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden citar la anilina y la propionamina.

20

Las sustancias químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes a uno o varios grupos de amidas o diamidas son sustancias que contienen de 1 a 8 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden citar la urea, la acetamida, la formamida y la propionamida.

25

Las sustancias químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes a uno o varios grupos de iminas son sustancias de 1 a 8 átomos de carbono. A título de ejemplo, se puede citar la pirrolidina.

30

Las sustancias químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes a uno o varios grupos de carboxilos son las sustancias de grupo mono-, di- y tricarboxílico de 1 a 8 átomos de carbono, como los áci-



5 dos mono-, di- y tricarbónicos y los ácidos-alcoholes. A título de ejemplos, se pueden citar los ácidos cítrico, acético, propiónico, valeriano, butírico y benzoico. Se pueden, evidentemente, emplear también diversas mezclas de sustancias químicas que contengan hidrógenos lábiles pertenecientes a diferentes tipos de grupos funcionales.

10 Las sustancias de la naturaleza de los esteres de ácidos grasos de la clase que comprende: los esteres de ácidos grasos de alcoholes inferiores; los productos naturales o sintéticos que contienen esteres de ácidos grasos; y los productos derivados de los esteres y de los productos precedentes.

15 Entre los esteres de los ácidos grasos, susceptibles de tomar parte en esta reacción, se pueden citar los esteres metílico, etílico, propílico, butílico, glicérido, etileno glicólico, propileno glicólico y butileno glicólico de un ácido graso natural o sintético semejante (ácidos ricoleico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico, láurico, mirístico, cetílico, etc.) o, en el caso de un ácido graso saturado (ácidos monohidroxiesteárico o monobromosteárico) y, en el caso de un ácido graso no saturado, un ácido graso sustituido y/o adicionado (ácido 10, 12-dihidroxiesteárico, ácido 12-cetoesteárico), conteniendo los ácidos grasos considerados de 6 a 30 átomos de carbono.

25 El componente graso de la mezcla de reacción puede ser una grasa o un aceite vegetal, animal o sintético, por ejemplo, los aceites de ricino, de lino, de soja, de copra, de coco, de palma, de algodón, de palmito, de maíz, el sebo, el tocino, la grasa de cerdo, etc. Tales grasas o

30



aceites pueden haber sufrido las mismas modificaciones que fueron descritas anteriormente para los ácidos grasos. Se pueden emplear también mezclas diversas de sustancias de la naturaleza de los esteres de ácidos grasos.

5 Las sustancias de oxialquilización son los ácidos de alquileo, como los de etileno, de propileno o de buteno, o una mezcla de dos o más de éstos. Según una variante, no obstante, se pueden utilizar igualmente, con buen éxito, iminas tales como la etileno imina, la propileno imina o la buteno imina, así como una mezcla de dos o más de éstas. Se puede utilizar también una mezcla de uno o varios óxidos de alquileo y de una o varias alquileo aminas.

15 Los catalizadores apropiados son las bases o las sales básicas, y los ácidos o las sales ácidas. Se utiliza uno u otro de los catalizadores según que uno o varios de los reactivos sean o no sensibles al carácter básico o ácido del catalizador.

20 Entre los catalizadores ácidos, se pueden citar, por ejemplo, los ácidos protónicos  $HCl$ ,  $H_3BO_3$ ,  $(COOH)_2$ , las resinas catiónicas y los ácidos de Lewis  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ , etc.

25 Entre los catalizadores básicos, se pueden citar las bases o sales básicas, minerales u orgánicas ( $NaOH$ ,  $KOH$ , amina cíclica terciaria o alifática terciaria, heterocíclicos azoados del tipo piridina, lutidina, colidina, morfolina, etc.), así como las resinas aniónicas. Debe observarse que puede igualmente servir para el caso un jabón, teniendo en cuenta su naturaleza básica. El metóxido de sodio se ha revelado particularmente interesante co-

30



mo catalizador, pues la reacción se desarrolla perfectamente en su presencia.

5 La reacción de acuerdo con el invento se efectúa ventajosamente a presión, y, por consiguiente, a presión reducida en el caso de un ester de ácido graso de alcohol inferior, cuyo alcohol es fácilmente destilable, lo que permite desplazar el equilibrio de la reacción. Sin embargo, no es absolutamente necesario que la operación de adición de óxido de alquileo o de alquileo imina se realice a presión .

10 Las composiciones tensio-activas obtenidas son detergentes, humectantes, solubilizantes, emulsivas (tipo agua en el aceite o aceite en el agua) y/o antiespumantes, según las diversas proporciones de los reactivos presentes.

15 En el caso en que la proporción de los reactivos en presencia conduzca a una composición detergente, ésta es rápidamente biodegradable, contrariamente a lo que ocurre con la mayoría de los detergentes suaves actualmente en el mercado, y además absolutamente inocua.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento presenta un cierto número de ventajas con respecto a los procedimientos ya conocidos:

25 1ª - ausencia de destilación del disolvente después de la reacción y ausencia de pérdida de un disolvente costoso;

2ª - volumen del reactor o autoclave reducido como consecuencia de la ausencia de disolvente;

30 3ª - ausencia de separación, al terminar la reacción, de productos que no han reaccionado (grasa o azúcar o ester de ácido graso);

26



5 4<sup>a</sup> - ausencia de purificación o eliminación de las últimas cantidades (partes por un millón) de un disolvente de reacción siempre más o menos tóxica (dimetilformamida, dimetil sulfóxido, xilelo, tolueno, morfolina, piperolidona, etc.);

5<sup>a</sup> - como consecuencia de los puntos precedentes, poco oscurecimiento o degradación (con pérdida de tensioactividad) de los productos obtenidos;

10 6<sup>a</sup> - como consecuencia de los puntos 1, 3 y 4, instalación reducida y esquema de fabricación simplificado.

15 Para hacer comprender mejor el invento, damos a continuación algunos ejemplos de fabricación de materias tensio-activas de acuerdo con el mismo. Describiremos igualmente los aparatos utilizados, con referencia al dibujo adjunto.

La figura representa esquemáticamente una instalación utilizada para la preparación de las materias tensio-activas de acuerdo con el invento.

20 El autoclave 1 que se ha utilizado tiene una capacidad de 10 litros y está provisto de un agitador 2, del tipo de ancla 7, que puede girar a 250 revoluciones por minuto, así como de una válvula de seguridad 3. Además, va sumergida en el autoclave, hasta las tres cuartas partes, aproximadamente, de su profundidad, un dispositivo termométrico 4.

25 El agitador 2 atraviesa la tapa del autoclave a través de una caja de empaquetadura 5 (estando provista la empaquetadura, por ejemplo, de anillos de Teflón-amianto),  
30 y es arrastrado por un motor 6.



26

5

La tapa del autoclave está provista además de un conducto 8, cuya parte inferior termina justamente encima del agitador 2 en el fondo del autoclave, así como un manómetro 9. El conducto 8 está provisto a su vez de una válvula de retención 18a.

10

La envoltura doble 10 del autoclave permite la circulación de un fluido calefactor o refrigerador, el cual es impulsado por medio de una bomba 12, desde la cubeta 13 hacia la doble envoltura 10, a través de un conducto 11, volviendo luego a dicha cubeta 13 por un conducto de retorno 14, estando prevista una resistencia calefactora 15, así como un serpentín u otro sistema de refrigeración 50.

15

El óxido de alquileno u otra sustancia de oxialquilización, que se designan a continuación con el nombre genérico de óxido de alquileno, para mayor claridad, va almacenado en una atmósfera de ázoe en dos depósitos 16 y 17, los cuales, en este caso, están constituidos por dos bombonas. Cada una de éstas está provista de dos conductos, uno de ellos, 16a ó 17a, de impulsión y expulsión del óxido de alquileno, que va sumergido hasta el fondo de la bombona, y otro, 16b ó 17b, que es el conducto de impulsión del ázoe.

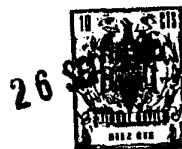
20

25

Sólo la bombona 16 está conectada directamente al autoclave 1, y está colocada sobre una balanza 18, con objeto de medir su peso en permanencia durante la reacción.

30

Se utilizan una bombona de ázoe 19 y una fuente de óxido de alquileno, esquematizada por un gran depósito 20. Abriendo las válvulas 21, 23, 25, 27 y 29 y cerrando las válvulas 22, 24 y 26, la presión del ázoe que pasa por



5 el conducto 33 al depósito 20 impulsa óxido de alquileno por el conducto 34 y por el conducto general 35 a la bombona 17, que constituirá el depósito principal de óxido de alquileno, mientras que la bombona 16 será destinada a con- tener la cantidad de óxido de alquileno que será consumida por la reacción.

Las partes rayadas de las bombonas 16 y 17 y de la cubeta 20 indican el óxido de alquileno que se encuen- tra depositado en ellas.

10 Estando llena la bombona 17, las válvulas 21, 23, 25, 29, 31a y 30 están cerradas, mientras que las válvulas 22, 24, 27, 28, 26, 31 y 32 están abiertas; de esta mane- ra, la cantidad de óxido de alquileno necesaria para una reacción completa es impulsada desde la bombona 17 a la  
15 bombona 16 gracias a la presión de ázoe procedente de la bombona de ázoe 19 y conducida a la bombona 17 por el con- ducto general 35 y por el conducto 17b, siendo rechazado el óxido de alquileno por los conductos 17a, 35 y 16a a la bombona 16.

20 Se procede de esta manera con el fin de no poner el autoclave 1 en contacto directo con la bombona princi- pal 17 en caso de no funcionamiento de la válvula de reten- ción 18a prevista en el conducto de llegada 8 del óxido de alquileno al autoclave 1.

25 Las válvulas 28 y 29 son válvulas atmosféricas. Como conductos, se utilizarán ventajosamente tubos flexi- bles de nylon, el cual no es atacado por el óxido de al- quileno, al menos a la temperatura ordinaria.

30 Se comprenderá que actuando de nuevo sobre las válvulas apropiadas, se podrá enviar óxido de alquileno de



26

la bombona 16 hacia el autoclave 1 por el conducto 35 y por el conducto 8, siempre gracias a la presión del ázoe procedente de la bombona 19.

5 En el autoclave 1, termina una tolva de carga 36 que recibe el catalizador procedente de un depósito 37, la sustancia o la mezcla de sustancias de grupos de hidrógeno lábil procedentes de un depósito 38, y la materia o la mezcla de materias de la naturaleza de los esteres de ácidos grasos procedentes del depósito 39, el cual está provisto de una camisa 40 de agua caliente o de vapor de agua.

10 El conducto 8 está provisto igualmente de una válvula 41; el conducto 35, más allá de dicho conducto 8, dispone también de una válvula 42, y termina en una bomba de vacío 43. Un conducto 44 de comunicación con la atmósfera está conectado, por intervención de las válvulas 45 y 15 46, al conducto 47 de la válvula de seguridad 3. La bomba de vacío 43 sirve para reducir la presión a unos cuantos mm de Hg antes de la inyección del óxido de alquileno.

EJEMPLO 1

20 Se cargan en el autoclave 1, procedentes respectivamente de los depósitos 39, 38 y 37, 736 gr de sebo, 1.780 gr de sacarosa y 13,4 gr de metóxido de sodio.

25 Cuando la temperatura interna del autoclave ha alcanzado aproximadamente los 100°C, se purga dos veces con ázoe procedente de la bombona 19 por el conducto 35, la válvula 41 y el conducto 8, con objeto de eliminar el aire contenido en el autoclave 1 y se eleva la temperatura a 115°C. En este momento, se reduce la presión a unos cuantos mm de Hg por medio de la bomba de vacío 43. Luego, 30 se comienza a adicionar óxido de propileno procedente de



la bombona 16 por el conducto 16a, las válvulas 32 y 31a y el conducto 8, deteniéndose la adición cuando se ha conseguido una presión en el manómetro 9 de  $7 \text{ kg/cm}^2$ , lo que, en este caso, corresponde a la adición de 100 gr de óxido de propileno.

La reacción se inicia inmediatamente, lo cual se traduce en una caída de presión y en un aumento de temperatura, causada por la exotermicidad de la reacción: 22 Kcal/molécula de óxido de propileno.

A continuación, se regula la adición de óxido de alquileno de manera que:

1º - La presión no sobrepase los  $7 \text{ kg/cm}^2$  en el autoclave 1. Para conseguirlo, por medio de la bombona de ázoe, se aplica una presión de  $7 \text{ kg/cm}^2$  a la bombona de óxido de alquileno 16. Por efecto de esta presión, el óxido de alquileno pasa de la bombona 16 al autoclave 1 hasta que se produzca en éste una presión de  $7 \text{ kg/cm}^2$ .

En este momento, la válvula de retención 18a se cierra. Como consecuencia de la reacción, cae la presión y la válvula de retención 18a se abre de nuevo para admitir una nueva cantidad de óxido de alquileno, hasta que la presión se restablezca en  $7 \text{ kg/cm}^2$ . Se procede así hasta que la cantidad de óxido de alquileno necesaria para la reacción y contenida en la bombona 16 haya sido ajustada.

Si fuese necesario establecer una sobrepresión en el autoclave 1, se cerraría la válvula de retención 18a impidiendo así el retorno de los productos de la reacción a la bombona 16.

2º - La temperatura en el autoclave 1 no se eleva exageradamente, sino que permanece contenida dentro de



límites tales que siempre es posible el control de la velocidad de la reacción por medio de un enfriamiento eventual producido con el serpentín de refrigeración 50.

5 De esta manera, pueden añadirse 2.000 gr de óxido de propileno en menos de 90 minutos. La temperatura al final de la adición es de 135°C.

10 Una vez terminada la reacción, con la presión en el manómetro nula, se enfría la mezcla reactiva a 90°C y se prosigue la agitación con objeto de completar la reacción de transesterificación durante 2 horas.

El producto pastoso obtenido (4,45 kg) es homogéneo y de color amarillo oro.

15 El valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo, medido por la fórmula de Griffin  $20 \left(1 - \frac{S}{A}\right)$ , en la que S es el valor de saponificación y A el índice de acidez, se sitúa en 16. Este producto es, pues, un detergente y su disolución en agua, incluso en agua fría, es relativamente fácil y da una solución límpida. Este valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo se verifica también por la fórmula  $\frac{E + P}{5}$  lo que da  $\frac{40 + 40}{5} = 16$ , fórmula en la cual E = % en peso de óxido de etileno, P = % en peso de alcohol polihídrico.

20 La cantidad de azúcar encontrada, que no ha reaccionado, representa el 6% de la cantidad total de materia que ha entrado en la reacción.

25 El valor de  $\gamma$  (tensión superficial) para una solución en agua destilada al 1% = 35,7

al 0,1% = 36,5

El punto de turbiedad es de 66°C.

30 El azúcar polioxialquilinizada formada durante el desarrollo de la reacción y que no ha sido transesteri-



26 SEP 1952

ficada puede ser extraída de la mezcla reactiva por medio de una solución acuosa de electrólito ("Salting-out").

5

El producto obtenido es soluble en el percloroetileno y proporciona una excelente solución para la limpieza en seco.

Resulta además utilísima para el lavado de las zanahorias antes de pasar éstas al corta-raíces.

EJEMPLO 2

10

Se cargan simultáneamente en el autoclave, como se ha descrito en el ejemplo 1, 360 gr de sacarosa, 150 gr de sebo, 405 gr de óxido de propileno y 2,7 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Por medio del ázoe, se expulsa el aire contenido en el autoclave y se calienta. Se inicia la agitación cuando la temperatura ha alcanzado los  $50^\circ\text{C}$ , temperatura leída en el termómetro sumergido en el autoclave.

15

Cuando la temperatura ha alcanzado los  $125^\circ\text{C}$ , la presión leída en el manómetro 9 es de  $12 \text{ kg/cm}^2$ . Una media hora después, aproximadamente, la presión comienza a decrecer, mientras que la temperatura aumenta hasta  $135^\circ\text{C}$ . El tiempo de reacción del óxido de propileno (caída de la presión a 0) es de 3 horas. El producto obtenido es castaño claro. La cantidad de sacarosa libre es el 11,7% de la cantidad total de los productos que han intervenido.

20

25

La decoloración y la purificación del tensioactivo pueden efectuarse haciéndolo pasar sobre una resina o sobre negro decolorante. Su punto de turbiedad es de  $61^\circ\text{C}$  (solución al 1%).

30

El valor de  $\gamma$  para una solución en agua destilada al 1% =  $38,0 \text{ dinas cm}^{-1}$   
al 0,1% =  $39,3 \text{ dinas cm}^{-1}$



26

EJEMPLO 3

5 Se cargan en el autoclave 1.780 gr de sacarosa, 736 gr de manteca de cerdo sin sal, 6,5 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  y 6,9 gr de KOH y se procede de una manera idéntica a la descrita en el ejemplo 1, lo que permite la adición de 2 kg de óxido de propileno en 1 hora y media. Se prosigue luego la agitación, pero a  $90^\circ\text{C}$ , durante 5 horas.

La sacarosa libre encontrada es el 5,8% de la cantidad total de reactivos empleados.

10 Punto de turbiedad:  $57^\circ\text{C}$  (solución al 1%).

El valor de  $\gamma$  es de 36,0 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 0,1%, y de 35,7 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 1%.

EJEMPLO 4

15 Se cargan en el autoclave 1.780 gr de sacarosa, 736 gr de aceite de linaza y 13,4 gr de KOH y se procede como se ha descrito en el ejemplo 1.

20 Cuando ha terminado la adición de 2.300 kg de óxido de propileno, se rebaja la temperatura del autoclave y de su contenido a  $95^\circ\text{C}$  y se añade negro de carbono activado, prosiguiendo la agitación durante 1 hora y filtrando luego en caliente. La sacarosa libre encontrada es el 2,6%. El punto de turbiedad es de  $78^\circ\text{C}$  (solución al 1%).

25 El valor de  $\gamma$  para una solución al 1% = 36,5 dinas  $\text{cm}^{-1}$  y al 0,1% = 38,0 dinas  $\text{cm}^{-1}$ .

EJEMPLO 5

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando aceite de palma en lugar de sebo. El punto de turbiedad es de  $50^\circ\text{C}$ .

30 El valor de  $\gamma$  es de 37 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solu-



ción al 1% y de 38 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 0,1%.

Sacarosa libre no reaccionada = 4,4%.

EJEMPLO 6

5 Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando manteca de coco.

Sacarosa libre no reaccionada = 3,4%.

El punto de turbiedad es de 50°C.

El valor de  $\gamma$  es de 33,0 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 1% y de 34,2 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 0,1%.

10 EJEMPLO 7

Se cargan en el autoclave 153,5 gr de sebo, 307 gr de sacarosa, 307 gr de óxido de etileno y 2,75 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , se purga con ázoe y luego se calienta a 95°C, obteniéndose una presión de 11  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , que decrece en 1 hora y media para alcanzar el 0 al final de la reacción.

15 El valor de  $\gamma$  es de 40 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 1%, y de 41 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 0,1%.

EJEMPLO 8

20 Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 810 gr de aceite de ricino, 30 gr de ácido bórico como catalizador, 1.500 gr de glucosa y 2.500 gr de óxido de etileno.

El valor de  $\gamma$  es de 37 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 1%, y de 38 dinas  $\text{cm}^{-1}$  para una solución al 0,1%.

25 EJEMPLO 9

30 Se cargan en el autoclave 890 gr de sacarosa, 736 gr de manteca de cerdo sin sal, 14 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  y se añade de una manera continua, cuando se ha alcanzado la temperatura de 120°C, 1 kg de óxido de propileno. Se añaden luego 890 gr de sacarosa y, de nuevo de una manera con-



tinua, 1 kg de óxido de propileno.

La sacarosa no reaccionada es el 6%.

El valor de  $\gamma$  para una solución al 1% = 35,3 dinas  $\text{cm}^{-1}$  y al 0,1% = 36,2 dinas  $\text{cm}^{-1}$ .

5 EJEMPLO 10

Se cargan en el autoclave 2.100 gr de sebo, 450 gr de sacarosa y 12 gr de metóxido de sodio, y se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, utilizando óxido de etileno.

10 Cuando ha terminado la adición de 500 gr de óxido de etileno, se rebaja la temperatura del autoclave de 115°C a 90°C y se añade negro de carbono activado, prosiguiendo la agitación durante 1 hora, y luego se filtra.

El producto obtenido es amarillo claro.

15 El equilibrio hidrófilo-lipófilo medido es igual a 6. Se trata, pues, de un producto conveniente como emulsivo del tipo aceite/agua. Posee además propiedades anti-espumantes cuando se le utiliza en los jugos de difusión y en el zumo preazucarado en la industria azucarera.

20 EJEMPLO 11

Se cargan en el autoclave 1.500 gr de aceite de palma, 1.000 gr de sacarosa y 9 gr de metóxido de sodio, y se procede como se describe en el ejemplo 1.

25 Cuando ha terminado la adición de los 1.000 gr de óxido de etileno, se rebaja la temperatura del autoclave a 90°C y se prosigue la agitación durante 6 horas.

El equilibrio hidrófilo-lipófilo es igual a 11. Este producto conviene, pues, para emulsionar los aceites en el agua.

30 EJEMPLO 12



Se cargan en el autoclave 2.100 gr de sebo, 225 gr de sacarosa y 12 gr de metóxido de sodio, y se procede como se ha descrito en el ejemplo 1.

5 Cuando se ha terminado la adición de los 250 gr de óxido de etileno, se rebaja la temperatura del autoclave a 90°C y se prosigue la agitación durante 3 horas.

10 El equilibrio hidrófilo-lipófilo del producto obtenido es igual a 4. Este producto conviene para las emulsiones de agua en el aceite. Su uso, por otra parte, como agente antiespumoso en los jugos de difusión utilizados en la industria azucarera resulta muy eficaz.

EJEMPLO 13

15 Se cargan en el autoclave 2.100 gr de aceite de palma, 800 gr de sacarosa y 12 gr de metóxido de sodio, y se procede como se ha descrito en el ejemplo 1.

Cuando la adición de 850 gr de óxido de etileno se ha completado, se corta la calefacción, prosiguiendo la agitación durante 1 hora.

20 El equilibrio hidrófilo-lipófilo del producto obtenido es igual a 9; este producto se comporta como un excelente humectante.

EJEMPLO 14

25 Se cargan en el autoclave 736 gr de manteca de coco, 1.500 gr de sorbitol y 15 gr de metóxido de sodio, y se procede como se ha descrito en el ejemplo 1. Cuando la adición de los 2.000 gr de óxido de etileno se ha completado, se enfría el autoclave y su contenido hasta alcanzar una temperatura de 90°C y se prosigue la agitación durante 1 hora.

30 El equilibrio hidrófilo-lipófilo encontrado es:



26

igual a 16.

EJEMPLO 15

5 Se cargan en el autoclave 736 gr de sebo, 1.000 gr de glucosa y 13 gr de metóxido de sodio, y se procede como se ha descrito en el ejemplo 1. Cuando ha terminado la adición de 1.000 gr de óxido de propileno, se enfríenel autoclave y su contenido hasta una temperatura de 100°C y se prosigue la agitación durante 1/4 de hora.

10 El equilibrio hidrófilo-lipófilo encontrado es igual a 14.

EJEMPLO 16

15 Se cargan en el autoclave 1.800 gr de penta-alil-sacarosa, 750 gr de sebo, 12 gr de  $C_2H_5ONa$  y se procede de manera idéntica a la descrita en el ejemplo 1, lo que permite la adición de 1.800 gr de óxido de propileno en 1 hora y media. Se prosigue todavía la agitación hasta que la presión vuelva a caer a cero, pero a 90°C durante 2 horas.

Punto de turbiedad: 60°C (solución al 1%).

20 El valor de  $\gamma$  es de 35,3 dinas  $cm^{-1}$  para una solución al 0,1%, y de 34,7 dinas  $cm^{-1}$  para una solución al 1%.

EJEMPLO 17

25 Se introducen 1.500 gr de sacarosa, 800 gr de ester metílico de los ácidos grasos de sebo, 8 gr de metóxido de sodio y se procede a la adición continua de 2.500 gr de óxido de propileno. Cuando la presión cae, se rebaja la temperatura del autoclave hasta los 90°C y se destila el metanol liberado a una presión reducida de 100 mm de Hg, con objeto de completar la reacción. Se recoge el metanol en un recipiente con  $CO_2$  que se ha colocado entre el

30



autoclave y la bomba de vacío.

La tensión superficial de una solución al 1% es de 35,2 dinas  $\text{cm}^{-1}$  y la de una solución al 0,1% de 36 dinas  $\text{cm}^{-1}$ .

5 EJEMPLO 18

Se cargan en el autoclave 940 gr de fenol, 2.140 gr de compuesto lauráceo de metilo y 8 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  y se procede, como se ha descrito en el ejemplo 1, a la adición de 3.700 gr de óxido de etileno. Se rebaja entonces la temperatura hasta  $100^\circ\text{C}$  y se prosigue la agitación durante 6 horas destilando el metanol liberado mientras es sometido a un vacío de 100 mm de Hg.

15 Los ejemplos precedentes se refieren a diversos casos en los que la sustancia que contiene un hidrógeno lábil está constituida por una sustancia que posee dicho hidrógeno lábil en forma de un grupo hidróxilo.

20 A continuación se dan diversos ejemplos relativos a la utilización de las sustancias cuyo hidrógeno reactivo o lábil no está constituido por un grupo carboxilo (ejemplo 19), y por un grupo amida (ejemplo 20), habiendo sido todos estos grupos definidos anteriormente.

EJEMPLO 19

25 Se cargan en el autoclave 1.920 gr de ácido cítrico, 1.050 gr de sebo y 14 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  y se procede, como se ha descrito en el ejemplo 1, a la adición de 3.520 gr de óxido de etileno. Cuando la presión ha caído a cero en el manómetro, se vuelve la temperatura del contenido del autoclave a  $90^\circ\text{C}$  y se prosigue la agitación durante 2 horas.

EJEMPLO 20

30 Se introducen en el autoclave 600 gr de urea, 700



26 S

5 gr de manteca de cerdo sin sal y 11 gr de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  y se procede, como se ha descrito en el ejemplo 1, a la adición de 2.660 gr de óxido de etileno. Cuando la reacción de adición del óxido de etileno ha terminado, la presión en el manómetro vuelve a cero, se hace descender luego la temperatura del autoclave y de su contenido a  $90^\circ\text{C}$  y se prosigue la agitación durante 8 horas.

10 Los productos obtenidos con los ejemplos precedentes no producen espuma o producen muy poca. Cuando se desea obtener una materia tensio-activa que posea un poder espumante importante, se puede añadir ventajosamente, al principio de la reacción descrita en los diversos ejemplos o en el curso de ella, amoníaco o una amina primaria o secundaria. Esto conduce a la formación de mono-, di- o trietanolamina o alquilolamina, la cual, por reacción ulterior con una molécula de ácido graso, conduce a la formación de amidas generadoras de espuma. Este tipo de materia tensio-activa es particularmente útil para la composición de champús, pastas dentífricas, etc.

20 Las materias tensio-activas obtenidas por medio del procedimiento del invento pueden evidentemente combinarse con uno o varios coadyuvantes, como cargas, agentes antirredeposición y otras materias tensio-activas corrientemente utilizadas en los detergentes del comercio.

25 Poder detergente

30 El poder detergente de las composiciones tensio-activas obtenidas por el presente procedimiento, en combinación con otros coadyuvantes de detergencia clásica (tripolifosfato de sodio, silicato de Na, carbonato de Na y carboximetilcelulosa, etc.) es muy elevado y sobrepasa general



mente al de otras composiciones similares que utilizan agentes tensio-activos obtenidos por medio de las técnicas empleadas hasta ahora, de las que se ha tratado anteriormente.

5 La formulación del agente tensio-activo obtenido en los diversos ejemplos anteriormente mencionados, ya sea para producir un detergente líquido o un polvo detergente, sigue los métodos clásicos.

10 Es así que para obtener un detergente líquido, basta disolver el tensio-activo en un disolvente, como el alcohol etílico o metílico, y luego aumentar esta solución con agua hasta obtener la concentración deseada, agregándole:

- 15
- 1) un agente de antirredeposición, como la carboximetilcelulosa;
  - 2) un agente captador soluble, como el E.D.T.A. o el ácido glucónico o una mezcla de ambos;
  - 3) un fosfato condensado, como el pirofosfato de potasio, suficientemente soluble en agua;
  - 20 4) un perfume.

25 Con objeto de obtener un polvo detergente, se procede de la manera siguiente: se mezclan íntimamente, por fusión, 70 partes de urea y 30 partes del agente tensio-activo. Se obtiene así un polvo más o menos desmemzable, al que se le agregan luego las diferentes cargas (tripolifosfato de Na, silicato de Na, carbonato de Na, carboximetilcelulosa, etc.) con todo lo cual se forma una pasta más o menos flúida por adición de agua. Se seca y se obtiene un polvo que tiene la composición ejemplar siguiente:

30



26 S

% en peso

	Agente tensio-activo	15
	urea	35
	tripolifosfato de Na	25,5
5	carbonato de Na	6,1
	metasilicato de Na	6,1
	sulfato de Na	9,2
	carboximetilcelulosa de sodio	0,6
	perborato de Na	2,5

10 Hay que tener en cuenta que se puede proceder por "spray-drying" (secado por atomización) o por "tumbler-tumbling" (agitación) o por cualquier otro método clásico.

Biodegradabilidad

15 El inconveniente característico debido a la presencia en un río o en un arroyo de un agente tensio-activo, consiste en la disminución de la tensión superficial de 72 dinas  $cm^{-1}$  a 30 ó 40 dinas  $cm^{-1}$ , lo que trae como consecuencia una disminución de la oxigenación de las aguas, un poder humectante elevado de estas aguas, la formación de

20 espuma y una elevación de la B.O.D. (demanda de oxígeno biológico).

25 El agente tensio-activo obtenido por el procedimiento nuevo del invento es un ester. Posee por esta causa la ventaja de la naturaleza misma de esta función ester de poder ser hidrolizada muy fácil y rápidamente en diversos medios (agua de albañal o de río) en condición aeróbica y anaeróbica.

30 Uno de los productos de hidrolisis así obtenidos (substrato de hidrógeno móvil polioxialquilizado) no rebaja la tensión superficial del agua o la rebaja muy poco,



como consecuencia de su constitución química, evitando así los inconvenientes debidos a una molécula tensio-activa. El otro producto de la hidrólisis, un ácido graso, es muy rápidamente biodegradado.

5                   Estos dos productos de la hidrólisis no presentan toxicidad alguna conocida. Estos hechos no se observan en los tensio-activos que se encuentran en grandes cantidades actualmente en el mercado (ABS, TPBS, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos), los cuales, por su estructura no hidrolizable, exigen una verdadera metabolización, la 10 cual es relativamente lenta (biodegradación), de la cadena alcoíla, con objeto de suprimir la propiedad tensio-activa (rebajando la tensión superficial) que resulta de la naturaleza anfipática de la molécula. Las pruebas efectuadas han demostrado la rápida elevación de la tensio-activi- 15 dad de un agua de río que contiene los productos del presente invento, y el nivel reducido, relativamente constante, de la tensio-actividad cuando se sustituyen diversos productos del comercio.

20                   A título de guía para las proporciones generales de los reactivos que se pueden utilizar para obtener diversos tipos de productos, se puede estudiar el cuadro siguiente, cuyas proporciones están expresadas en % en peso.



26

CUADRO

	Componentes	Detergente	Emulsivo agua en aceite	Emulsivo aceite en agua	Humectante	Agente lubricante
5	Sustancias que contienen por lo menos un hidrógeno lábil	30-50	8-16	10-45	10-25	40-45
10	Óxidos de alquileo, alquileo iminas	25-85	12-20	20-60	15-35	45-55
15	Ester de ácido graso, triglicéridos, productos sustituidos y/o adicionados.	10-35	60-80	5-65	65-80	5-25

20 La temperatura general de la reacción es del orden de 70°C a 180°C.

Debe tenerse siempre en cuenta que el invento no está limitado a los detalles ni a los reactivos citados a título de ejemplos, pudiendo introducirse numerosas variantes sin salirse del cuadro de esta Patente.

25 En resumen, esta Patente que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de composi-  
ciones tensio-activas, caracterizado por el hecho de que se  
hace reaccionar en un solo estadio: uno o varios miembros  
de la clase que comprende las sustancias químicas que contie-  
uno o varios hidrógenos lábiles; una o varias sustancias de  
la naturaleza de los esterés ácidos grasos; y una o varias  
sustancias de oxialquilización, efectuándose esta reacción  
en presencia de un catalizador de oxialquilización y de trans-  
10 esterificación.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 1, caracterizado por el hecho de que las sustancias  
químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles son  
sustancias que contienen este hidrógeno lábil perteneciente  
a uno o a varios de los grupos siguientes: grupo hidróxilo;  
grupo amina alifático u aromático, primario o secundario;  
grupo amida o diamida; grupo imina; y grupo carboxilo.

20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 2, caracterizado por el hecho de que las sustancias  
químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles per-  
tenecientes a uno o varios grupos hidróxilos son sustancias  
de la clase que comprende: los sacáridos y sus derivados;  
los alcoholes y polioles y sus derivados; los ácidos-alcoho-  
les; y los fenoles y polifenoles.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
2, caracterizado por el hecho de que las sustancias químicas  
que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes  
a uno o varios grupos de aminas aromáticas o alifáticas, pri-  
marias o secundarias, son sustancias de cadena aromática o  
30 alifática provistas de un grupo amina primario o secundario



26

que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

5           5.    Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que las sustancias químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes a uno o varios grupos amidas o diamidas son sustancias que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

10           6.    Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que las sustancias químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes a uno o varios grupos iminas son sustancias que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

15           7.    Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que las sustancias químicas que contienen uno o varios hidrógenos lábiles pertenecientes a uno o varios grupos carboxilos son sustancias del grupo mono-, di- y tricarbóxílico con de 1 a 8 átomos de carbono, como los ácidos mono-, di- y tricarbóxicos y los ácidos-alcoholes.

20           8.    Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que las sustancias químicas de grupos hidróxilos son los mono-, di-, tri- y polisacáridos.

25           9.    Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la sustancia química de grupo hidróxilo es una melaza seca.

          10.   Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que los derivados sacáridos utilizados son los éteres, esteres o éteres-esteres de mono-, di-, tri- o polisacáridos.

30           11.   Procedimiento de acuerdo con la reivindicación



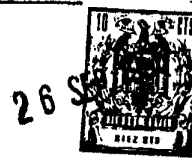
ción 3, caracterizado por el hecho de que los alcoholes utilizados son los alcoholes grasos de 1 a 10 átomos de carbono, los alcoholes cíclicos, los alcoholes aromáticos y los alcoholes terpénicos.

5                   12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que los derivados de los polioles utilizados son los éteres, esteres o éteres-esteres de polioles.

10                   13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las sustancias de la naturaleza de los esteres de ácidos grasos son sustancias de la clase que comprende: los esteres de ácidos grasos de alcoholes inferiores; los productos naturales o sintéticos que contienen esteres de ácidos grasos; y los  
15                   14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que el ácido graso de los esteres de ácidos grasos de alcoholes inferiores es un ácido de 6 a 30 átomos de carbono, sustituido o no y/o  
20                   15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que los productos naturales o sintéticos que contienen esteres de ácidos grasos son las grasas o aceites vegetales, animales o sintéticos, sustituidos o no y/o adicionados o no.  
25                   16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las sustancias de oxialquilización son óxidos de alquileo y/o alquileo iminas.  
30



- 5                    17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que los óxidos de alquileno son óxidos de etileno, de propileno y de butileno o una mezcla de dos o más de éstos.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que los alquilenos iminas son etileno imina, propileno imina y butileno imina o una mezcla de dos o más de éstos.
- 10                   19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador utilizado es un carácter básico o ácido según que las sustancias que contienen hidrógeno lábil sean sensibles o no al carácter básico o al carácter ácido del catalizador.
- 15                   20. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza a presión.
21. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en ausencia de una
- 20                   adición de disolvente.
22. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo a una temperatura del orden de 70 a 180°C.
- 25                   23. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se hacen reaccionar de 30 a 50 partes en peso de la sustancia que contiene un hidrógeno lábil con de 25 a 85 partes de óxido de alquileno o alquileno imina y de 10 a 35 partes de un ester de
- 30                   ácido graso.



5           24. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de la 1 a la 22, en el cual se hacen reaccionar de 8 a 16 partes en peso de la sustancia que contiene un hidrógeno lábil con de 12 a 20 partes de óxido de alquileno o de alquileno imina y de 60 a 80 partes de un ester de ácido graso.

10           25. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el cual se hacen reaccionar de 10 a 45 partes en peso de la sustancia que contiene un hidrógeno lábil con de 20 a 60 partes de óxido de alquileno o de alquileno imina y de 5 a 65 partes de un ester de ácido graso.

15           26. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el cual se hacen reaccionar de 10 a 25 partes en peso de la sustancia que contiene un hidrógeno lábil con de 15 a 35 partes de óxido de alquileno o de alquileno imina y de 65 a 80 partes de un ester de ácido graso.

20           27. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el cual se hacen reaccionar de 40 a 45 partes de la sustancia que contiene un hidrógeno lábil con de 45 a 55 partes de óxido de alquileno o de alquileno imina y de 5 a 25 partes de un ester de ácido graso.

25           28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado por el hecho de que, en el caso de los esteres de ácidos grasos de alcoholes inferiores, la adición de la sustancia de oxialquilización se efectúa a presión, y la reacción se prosigue a presión reducida con objeto de destilar el alcohol inferior liberado.

30



29.. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la composición tensio-activa obtenida es decolorada.

5

30. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que, antes de la adición de la sustancia de oxialquilización o durante ella, se agrega amoníaco o una amina primaria o secundaria, de manera que se obtenga una materia tensio-activa generadora de espuma.

10

31. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la materia tensio-activa obtenida está combinada con uno o varios coadyuvantes de detergencia u otras materias tensio-activas.

15

32. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la materia tensio-activa obtenida se pone en forma desmenuzable por fusión con la urea, y la mezcla obtenida se combina con uno o varios coadyuvantes de detergencia en polvo.

20

33. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la materia tensio-activa obtenida se disuelve por lo menos en un disolvente y la solución obtenida es adicionada con uno o varios coadyuvantes de detergencia.

25

34. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES TENSIO-ACTIVAS".

30



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 26 setiembre 1.966.

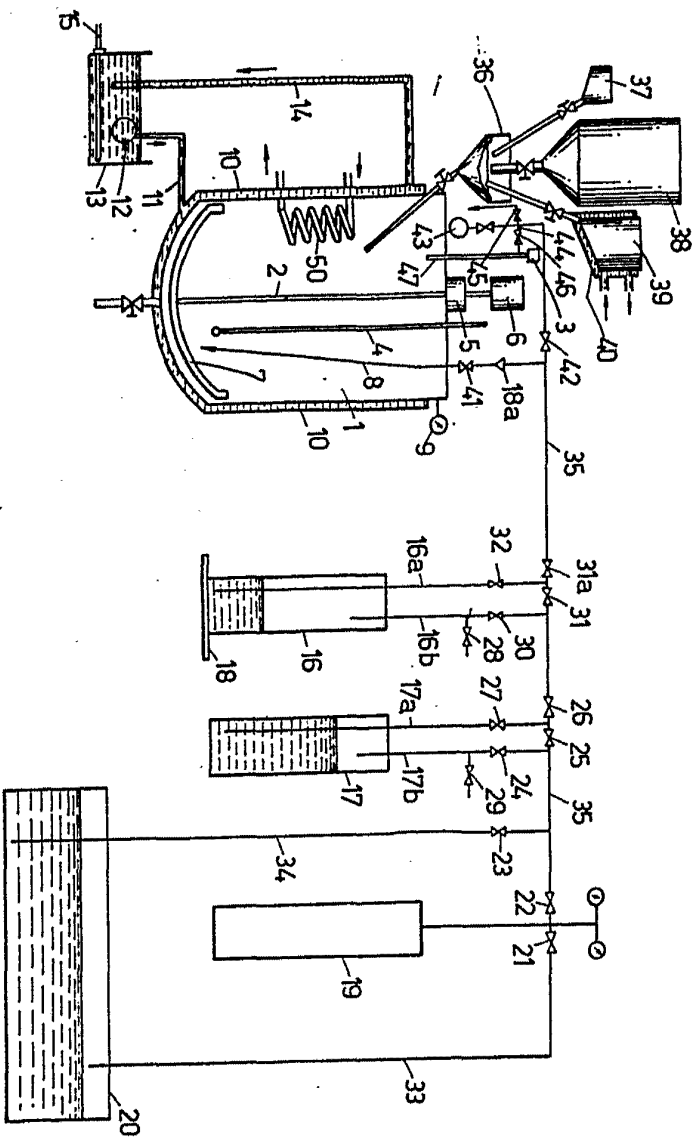
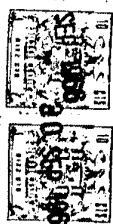
BERNARDO UNGRIA

p.p.

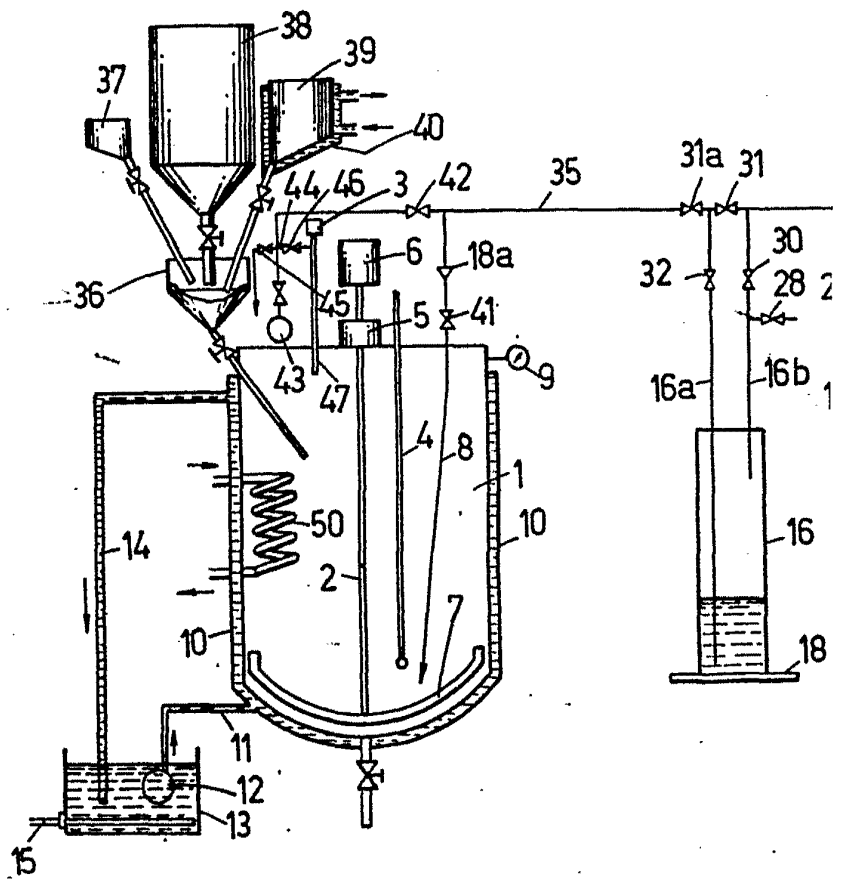
5

331611

30

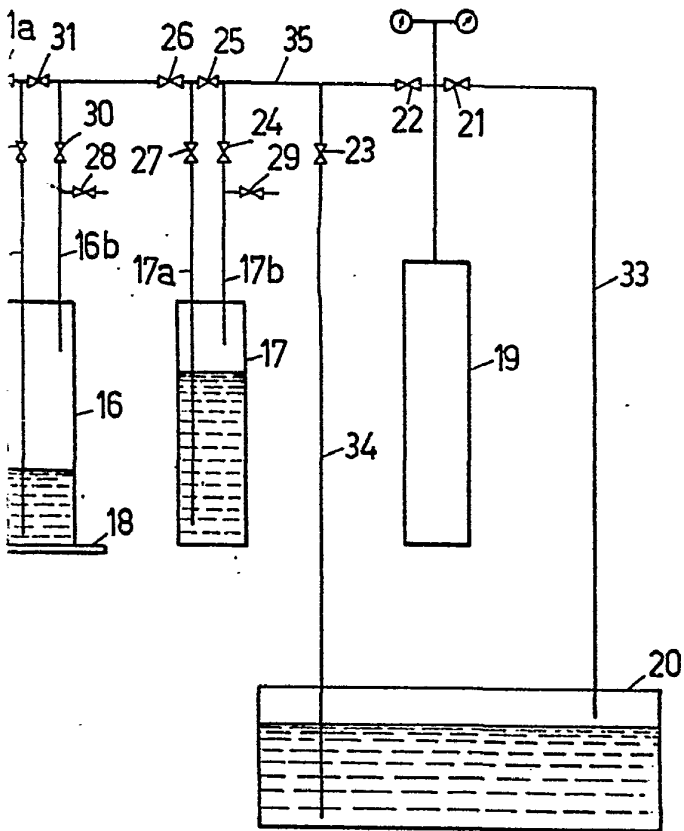


ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 26 DE SEPTIEMBRE DE 1919  
 BERNARDO YUGERÍA  
 P. P.



331611

30



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 26 DE septiembre DE 19 66  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.