

579012

Memoria descriptiva

SECCION	24
CLASIFICACION	
CLASE	C08
SUBCLASE	g



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CELANESE COATINGS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Federal Land Bank Building, 224 East
Broadway, Louisville, Kentucky, Estados
Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ESTER GLICIDILICO
DE UN ACIDO POLICARBOXILICO"
(Clase Internacional Co8g)



Este invento se refiere a la producción de compuestos orgánicos y, más particularmente, a los ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos.

5 Los ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos tienen una considerable demanda industrial debido a su versatilidad en la producción de resinas, por ejemplo, pueden ser curados para convertirse en sólidos resinosos, polimerizarse en productos que pueden modificarse por esterificación para dar lugar a composiciones de revestimiento que secan al aire y se curan por calor y pueden convertirse, v.gr.: mediante una reacción con poliaminas, con polimercaptanos o con ácidos policarboxílicos, en agentes de curación para resinas epoxi. Los ácidos policarboxílicos que se utilizan para hacer dichos ésteres glicidílicos se obtienen, por lo general, por la hidrólisis de los anhídridos correspondientes y se seca, comúnmente después de su recristalización. Estas operaciones abarcan mucho tiempo y aumentan el costo de los ésteres glicidílicos. Ahora se ha descubierto que, en ciertas condiciones, los

10

15

20

ésteres glicidílicos pueden elaborarse directamente a partir de los anhídridos de los ácidos policarboxílicos y obtenerse en una forma de notable alta pureza.

De acuerdo con el invento, un procedimiento para producir un éster glicidílico de un ácido policarboxílico consiste en: formar una mezcla de un anhídrido de ácido carboxílico, mejor dicho, de ácido policarboxílico que contiene uno o dos grupos anhídrido por molécula y ningún otro grupo reactivo con los grupos epoxi, además de cualquier otro grupo de ácido carboxílico libre que se encuentre presente, una cantidad de una epihalohidrina igual, cuando me-

25

30



nos, a dos moles por grupo de carboxi en el anhídrido, y
agua que asciende al equivalente molar de los grupos de
anhídrido presentes más una cantidad suficiente, cuando
menos, para saturar la epihalohidrina; calentar la mezcla
5 a una temperatura comprendida entre 46° y 93°C.; a la mez-
cla se incorpora un catalizador para la reacción que se
establezca entre los ácidos policarboxílicos y las epiha-
lohidrinas, antes o durante el calentamiento; continuar
el calentamiento hasta obtener un producto de un valor
10 ácido materialmente de cero y, posteriormente, deshidro-
halogenar el éster de halohidrina producido por la incor-
poración gradual de un hidróxido alcalinometálico, mien-
tras se calienta a una temperatura de 21,1° a 66°C., a pre-
sión reducida para destilar el agua de la reacción.

15 En la práctica, es de lo más sencillo formar una
mezcla de anhídrido, epihalohidrina, agua y catalizador, y
calentarla a una temperatura de 46° a 93°C., aunque se ha
descubierto que se obtienen resultados perfectamente sa-
tisfactorios si el calentamiento se inicia antes de incor-
20 porar el catalizador de modo que, para el tiempo en que se
incorpora el catalizador, el anhídrido ha sido total o
parcialmente hidrolizado y convertido en el ácido policar-
boxílico. Esté o nó presente el catalizador al iniciarse
el calentamiento, la cantidad de agua que se utiliza debe
25 ser la que se indica, pues una proporción menor de agua
produce una reacción incompleta y un producto final de al-
to contenido en halógeno y peso equivalente de epoxi.

Si se aplica una temperatura comprendida entre
46° y 93°C. durante la reacción de la epihalohidrina, se
30 acrecienta la formación del grupo 2-hidroxi, 3-halo, pro-
poxi-1 (grupo 1,2 halohidrina), mientras que se reduce



24

al mínimo la formación del grupo 1-hidroxi, 3-halo, propo-
xi-2-(1,3-halohidrina). La deshidrohalogenación de la 1,2-
halohidrina produce el grupo glicidil (1,2-epoxi), en tan-
to que la 1,3-halohidrina no se deshidrohalogena en condi-
5 ciones normales y no produce un grupo glicídilo. La pre-
sencia de los grupos 1,3-halohidrina redundará en un bajo
contenido en epóxido y en un alto contenido en halógeno en
el producto final.

Si la temperatura se mantiene entre 21,12 y 662
10 C., durante la etapa de deshidrohalogenación, se obtiene
una deshidrohalogenación materialmente completa y reaccio-
nes secundarias, v.gr.: la saponificación de los grupos és-
ter, la polimerización y la hidrólisis de los grupos glicí-
dídicos y la formación de poliepihalohidrina, glicerol y
15 monohalohidrinas partiendo del exceso de la epihalohidrina,
se mantiene a un mínimo.

Los anhídridos del ácido policarboxílico que se
utilizan en el proceso del invento pueden ser alifáticos,
cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos. Los anhídri-
20 dos preferidos son aquellos que son cíclicos y que contie-
nen no más de 18 átomos de carbono por grupo carboxi. Como
ejemplos de anhídridos adecuados figuran los siguientes:
anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido
hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido
25 cloréndico, anhídrido de naftaleno, anhídrido trimelítico,
dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ciclopenteno, an-
hídrido maleico, anhídrido succínico y anhídrido dodecenil
succínico.

Es preferible usar epiclorohidrina como reactivo
30 y el invento se describirá más particularmente a este respec



to, aunque si se estima conveniente puede usarse la epibromohidrina o la epiyodohidrina.

5 El exceso de epiclorohidrina, con relación al que se necesita para hidrolizar el anhídrido de ácido policarboxílico, sirve como disolvente para los ésteres de clorohidrina que se forman en la reacción de incorporación, y también como disolvente de los ésteres glicidílicos que se forman en la reacción de deshidrocloración. Por lo general, cuando menos dos moles de epiclorohidrina se utilizan por
10 cada grupo carboxi presente en el anhídrido de ácido policarboxílico, ya sea en grupos anhídrido o en grupos carboxílicos libres, siendo la escala preferida de 5 a 10 moles de epiclorohidrina por cada grupo carboxi.

15 La cantidad total de agua que se utilice debe ser, de preferencia, igual al equivalente molar de los grupos anhídrido presentes, más un porcentaje en peso igual al 4,0% de la concentración total de epiclorohidrina. Preferentemente, del 1,5 al 2,5 por ciento por peso de la concentración total de epiclorohidrina es agua.

20 Los catalizadores que se usan para efectuar la reacción de la epiclorohidrina pueden ser, por ejemplo, aminas terciarias, sales de amina terciaria y compuestos de amonio cuaternario. Entre los ejemplos de estos compuestos se encuentran los siguientes: trietil amina, tributil amina, bencil dimetil amina, trietil amina, clorhidrato, bromhidrato de tripropil amina, hidróxido de bencil trimetilam
25 nio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, yoduro de tetrametilamonio, acetato de trimetiletilamonio y resinas de intercambio aniónico que contienen un grupo
30 amino. El catalizador preferido es el cloruro de tetra-

24 A



metilamonio. La cantidad de catalizador que se emplee puede ser, en general, del 0,5 al 5% por peso, basándose en el peso del anhídrido de ácido policarboxílico, siendo la escala preferida la del 1% al 3%.

5 Al llevar a cabo la primera etapa del proceso, la epíclorohidrina, el anhídrido de ácido policarboxílico, el agua y el catalizador pueden mezclarse y calentarse, mientras se agita, para elevar la temperatura a una escala de 46°C. a 93°C, siendo la escala preferida la de 66°C. a 79,5°C. El calentamiento y la agitación deben continuar por un tiempo suficiente para obtener un producto que tenga un valor ácido materialmente de cero lo cual, por lo común, requiere de 1 a 8 horas. En ciertos casos, el anhídrido de ácido policarboxílico es insoluble en la epíclorohidrina pero, a medida que la reacción avanza, el anhídrido se disuelve generalmente en epíclorohidrina, formando una solución homogénea con la reducción subsiguiente del valor ácido a cero.

10

15

 Al efectuar la deshidrocloración, el hidróxido alcalinometálico, v.gr.: potasio o, de preferencia, hidróxido de sodio, puede incorporarse en forma de polvo, de hojuelas o de perdigones aunque, preferentemente, se incorpora como una solución acuosa. También puede incorporarse como una dispersión a la concentración del 30 al 70 por ciento por peso, en un disolvente inerte, v.gr.: xileno, que puede prepararse triturando una suspensión de hojuelas de sosa cáustica, xileno y una cantidad pequeña de ácido graso en un molino de piedras o de bolas.

20

25

 La cantidad de hidróxido alcalinometálico que se utilice debe ser, cuando menos, equivalente al contenido

30



en cloro del éster de clorohidrina que está tratándose y, por lo general, debe ser de 1,0 a 1,3 moles por cada átomo de cloro que haya en el éster.

5 La incorporación del hidróxido alcalinometálico se inicia mientras se aplica un vacío suficiente para retirar continuamente el agua de los reactivos como un destilado de agua y epiclorohidrina. El agua se separa del destilado y la epiclorohidrina vuelve continuamente al reactor, La temperatura se controla, durante la reacción, 10 entre 21,1°C. y 66°C., siendo las temperaturas preferidas las de 40,5°C. a 54°C. La presión bajo la cual se efectúa la reacción se reduce lo suficiente para permitir el retiro del agua a la temperatura de la reacción. Por lo general, la presión es de 5 a 100 mm de Hg absoluto. El tiempo 15 que se requiere para consumir la reacción varía algo, según la velocidad de incorporación del hidróxido alcalinometálico y según la temperatura exacta de la reacción pero, por lo general, está comprendido en la escala de 1 a 8 horas. Después de que se ha consumado la incorporación del 20 hidróxido alcalinometálico, la mezcla de la reacción puede mantenerse a la temperatura de la reacción por un lapso adicional de 10 minutos a una hora (de preferencia, de 20 a 40 minutos) para lograr la reacción completa del hidróxido alcalinometálico. El éster glicídílico del ácido policarboxílico puede recuperarse entonces, la sal se retira, v.gr.: por filtración, centrifugación o incorporando 25 agua para disolver la sal, con eliminación subsiguiente de la capa de salmuera y, a continuación, la epiclorohidrina residual es retirada por destilación al vacío.

30 Sin embargo, los altos rendimientos de los éster-

379012



res glicídlicos puros se favorecen empleando una reacción de deshidrohalogenación de dos etapas. Después de que la deshidrohalogenación se ha llevado a cabo como se describe antes, la mezcla de la reacción, después de haberse mantenido por un período de 10 minutos a 1 hora a la temperatura de la reacción y a una presión de 10 a 100 mm de Hg, se calienta a una temperatura de 104° a 121°C., a una presión de 10 a 100 mm de Hg. para retirar la epíclorohidrina remanente y se incorpora un disolvente inerte no reactivo para el éster glicídlico; los sólidos de la solución resultante constituyen del 25 al 50 por ciento por peso. Se prefiere un disolvente cuyo punto de ebullición no sea mayor de 121°C., pues los disolventes de punto de ebullición superior son difíciles de eliminarse y pueden dar lugar a que se chamusque el producto éster glicídlico durante la eliminación. Asimismo, el disolvente debe ser relativamente insoluble en agua, pues de otro modo no es posible la separación de la capa de salmuera. Los disolventes habituales para esta etapa son las cetonas alifáticas de escasa solubilidad en agua y, de éstos, se prefiere la metil isobutil cetona.

Agua en cantidad suficiente se agita en esta solución para disolver el halogenuro alcalino que se forma por la primera deshidrohalogenación y, después de 10 a 30 minutos de haber cesado la agitación, la capa de salmuera es eliminada y la solución remanente en el matraz de la reacción se calienta a una temperatura de 21,1 a 66°C. (preferentemente, de 38° a 49°C.), a una presión de 10 a 100 mm de Hg. y se mantiene así hasta que se ha retirado toda el agua presente. Por lo general, esta etapa ocupa de 1/2



a 1-1/2 horas. Al llegar a este punto se lleva a cabo una segunda deshidrohalogenación por un período de 1 a 8 horas, de la misma manera que la primera deshidrohalogenación, re-
colectando toda el agua que destila y regresando el disol-
5 vente al reactor. Cuando se ha incorporado toda la solución del hidróxido alcalino metálico, se agrega una cantidad de agua suficiente para disolver todas las sales de halogenu- ro alcalino que se forman en esta segunda deshidrohaloge-
nación. La agitación se suspende de nuevo de 10 a 30 minu-
10 tos, tiempo en el cual se elimina la capa de salmuera. La solución remanente en el matraz de la reacción se calienta entonces a una temperatura de 140,5º a 190,5ºC., a una pre- sión de 10 a 100 mm de Hg., manteniéndose así hasta que se
han retirado materialmente todo el disolvente inerte y la
15 epiclorohidrina remanente. El líquido o sólido que permane- ce en el matraz de la reacción al llegar a este punto es un éster glicidílico sumamente puro del ácido policarboxílico correspondiente al anhídrido, el cual se utiliza como mate- rial de partida.

20 Unas etapas adicionales de deshidrohalogenación pueden llevarse a cabo para obtener productos aún más puros, aunque generalmente no son necesarias.

Los siguientes ejemplos, en las cuales las partes son partes por peso, ilustran el invento.

25

EJEMPLO 1

El reactor que se utilizó estaba equipado con un agitador mecánico, un termocople sujeto a un dispositivo registrador de la temperatura, un tubo de entrada, una cone-
xión de vacío y un condensador adaptado con una cavidad pa-
30 ra recolectar el agua destilada y la epiclorohidrina, de la

24 ABR



5 cual el agua puede ser retirada y la epíclorohidrina puede ser regresada al reactor. En este reactor se introducen 358,2 partes de anhídrido hexahidroftálico, 2151 partes de epíclorohidrina, 73,9 partes de agua y 8 partes de cloruro de tetrametilamonio. La agitación se inició y se aplicó calor para elevar la temperatura a 79,5°C. La temperatura se mantuvo a 79,5°C. durante 2 horas y 30 minutos, tiempo en el cual el valor ácido de la solución fué de cero.

10 El producto de la reacción se enfrió a 40,5°C y se aplicó vacío, disminuyendo la presión dentro del reactor a 55 mm de Hg. 415,5 partes de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio se incorporaron durante un período de 5 horas y 15 minutos; la temperatura se elevó y se mantuvo a 54°C, aplicando un vacío suficiente para destilar agua y epíclorohidrina continuamente. 340 partes de agua se separaron del destilado, la epíclorohidrina fué regresada al reactor. Después de que todo el hidróxido de sodio se había incorporado, la temperatura se mantuvo a 54°C., durante 30 minutos, tiempo en el cual se eliminaron 5 partes adicionales de agua. El vacío se suspendió y 2076 partes de metil isobutil cetona se introdujeron en el reactor, seguidas por 1210 partes de agua. Cuando se había disuelto toda la sal presente, se suspendió la agitación para dejar que la capa de salmuera se separara de la capa orgánica. En seguida, la 25 capa de salmuera fué eliminada y desechada.

30 La temperatura de los reactivos se ajustó a 43°C, la presión se redujo a una proporción de 35 a 40 mm de Hg., y 83,0 partes adicionales de hidróxido de sodio acuoso al 50% se incorporaron durante un período de 3 horas. Después de incorporar todo el hidróxido de sodio, la temperatura se



5 mantuvo a 43°C. durante 10 minutos. La cantidad total del
agua destilada que se separó durante esta etapa de la reac
ción fué de 70 partes. La sal que se formó en la reacción
fué disuelta en 500 partes de agua y se retiró como se des
cribe antes. La epíclorohidrina y la metil isobutil cetona
remanentes se retiraron del producto por destilación, a
una temperatura de recipiente de 149°C., a 40 mm de Hg.
de presión. Se recuperaron 580 partes del hexahidro ortof-
talato diglicídílico que tenía un peso equivalente en epó-
10 xido de 154 (valor teórico, 142), un contenido total en
cloro de 0,81% y una viscosidad Gardner-Holdt de 25°C. de
J-K.

EJEMPLO 2

15 En un reactor equipado como se describe en el
Ejemplo 1, se introdujeron 357,7 partes de anhídrido tetra-
hidroftálico, 2176,3 partes de epíclorohidrina y 8 partes
de cloruro de tetrametilamonio y 74,9 partes de agua, Los
reactivos se calentaron a 66°C., hasta que el valor ácido
se redujo a cero, ocupando un período de 2 horas y 30 mi-
20 nutos. La temperatura disminuyó a 54°C., se aplicó vacío
(de 60 a 70 mm de Hg. de presión) y 376 partes de hidróxi-
do de sodio acuoso al 50% se incorporaron durante un perí-
odo de 4 horas, empleando el procedimiento de deshidrocloración
que se describe en el Ejemplo 1. 1015 partes de
25 agua y 694 partes de metil isobutil cetona se incorporaron
y se siguió la segunda etapa del procedimiento de deshidro-
cloración que se describe en el Ejemplo 1. Se recuperaron
525,5 partes del tetrahidro ortoftalato diglicídílico que
tenía un peso equivalente en epóxido de 161 (valor teóri-
30 co-149), un contenido total en cloro de 1,63% y una visco-

24



sidad Gardner-Holdt, a 25°C., de T-U.

EJEMPLO 3

5 Aplicando el procedimiento que se describe en el
Ejemplo 1, 357 partes de anhídrido ftálico reaccionaron
con 2228 partes de epiclorohidrina, 8 partes de cloruro
de tetrametilamonio y 76,4 partes de agua, a una tempera-
tura de 77° a 82°C., durante 6 horas y 30 minutos, tiempo
para el cual el valor ácido se redujo a cero. La deshidro-
cloración se llevó a cabo incorporando 385 partes de hi-
10 dróxido de sodio acuoso al 50%, durante un lapso de 4 ho-
ras, a una temperatura de 54°C., y a una presión de 65 a
75 mm de Hg. Después de incorporar 1210 partes de agua y
2076 partes de metil isobutil cetona y de la subsiguiente
remoción de la salmuera, se incorporaron 77 partes adicio-
15 nales de hidróxido de sodio acuoso al 50%, durante 3 ho-
ras, a 43°C., a una presión de 30 a 35 mm de Hg. Después
de incorporar 1210 partes de agua y 2076 partes de metil
isobutil cetona y de la subsiguiente remoción de la sal-
muera, se incorporaron 77 partes adicionales de hidróxido
20 de sodio acuoso al 50%, durante 3 horas, a 43°C., a una
presión de 30 a 35 mm de Hg. Después de retirar la sal por
disolución en 500 partes de agua, se recuperó el éster
glicidílico como se describe en el Ejemplo 1. El orto-fta-
lato diglicidílico obtenido (510 partes) tenía un peso
25 equivalente en epóxido de 157 (valor teórico-139), un con-
tenido en cloro de 1,68 y una viscosidad Gardner-Holdt,
a 25°C., de V-W.

30 La importancia de usar la cantidad especificada
de agua puede demostrarse comparando los resultados obte-
nidos en el Ejemplo 3 con los obtenidos en una prueba com



parativa en la cual sólo se usó agua suficiente para hidrolizar el anhídrido ftálico, es decir, 43 partes. 466 partes del producto se obtuvieron, con un peso equivalente en epóxido de 182, un contenido en cloro de 3,08% y una viscosidad Gardner-Holdt de Z_1-Z_2 a 25°C.

5

Las excelentes propiedades de los productos de los Ejemplos 1, 2 y 3 se demuestran por la resistencia a la tracción, el estiramiento a la tracción y por la resistividad de volumen de las resinas curadas hechas con estos productos, como se demuestra en la Tabla siguiente:

10

15

20

25

30

21.4.70

379012



TABLA

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
Partes de éster glicídico	100	100	100
Partes de anhídrido hexahidroftálico	95	76,4	93
Partes de dietil amino etanol	0,05	0,05	0,05
Plan de la curación	16 horas 121°C	16 horas 125,2°C.	16 horas 121°C.
Resistencia a la Tracción (atmósferas)	889	917,7	300,3
Estiramiento a la tracción (%)	4,7	5,1	5,6
Resistividad de volumen (ohmios-cms.)			
25°C.	$< 10^{16}$	1×10^{15}	$< 10^{16}$
66,5°C	9×10^{15}	5×10^{14}	6×10^{15}
92,5°C	2×10^{14}	1×10^{14}	3×10^{14}
130°C.	5×10^{11}	5×10^{11}	7×10^{11}
150°C.	5×10^{10}	4×10^{10}	5×10^{10}
180°C.	8×10^9	5×10^9	3×10^9
203,5°C.	$< 10^9$	$< 10^9$	$< 10^9$

379012



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 12 de Mayo de 1.969, bajo el Nº 823.952, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

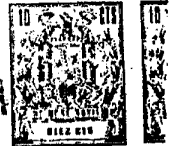
5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1. Un procedimiento para producir un éster glicídico de un ácido policarboxílico, que consiste en: formar una mezcla de anhídrido de ácido policarboxílico que contiene uno o dos grupos anhídridos por molécula y ningún otro grupo reactivo con grupos epoxi, aparte de cualesquier grupos de ácido carboxílico libre presentes, una cantidad de una epihalohidrina igual a dos moles, cuando menos, por 20 grupo carboxi en el anhídrido, y agua que asciende al equivalente molar de los grupos anhídridos presentes más una cantidad suficiente para saturar, cuando menos, a la epihalohidrina; calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 46º y 93º C., un catalizador para la reacción que se 25 efectúa entre los ácidos policarboxílicos y la epihalohidrina se incorpora a la mezcla antes o durante el calentamiento; continuar el calentamiento hasta que se obtiene un producto de valor ácido materialmente de cero y, posteriormente, deshidrohalogenar el éster de halohidrina producido por la incorporación gradual de un hidróxido alcalinometálico,

030
31.4.70



24

mientras se calienta a una temperatura de 21,1º a 66ºC., a presión reducida para destilar el agua de la reacción.

5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la deshidrohalogenación se repite cuando menos una vez, y la sal que se forma en una etapa de la deshidrohalogenación es retirada antes de comenzar la siguiente.

10 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la reacción de la epihalohidrina se lleva a cabo a una temperatura de 66º a 79,5ºC. y la deshidrohalogenación a una temperatura de 40,5º a 54ºC.

15 4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual se utilizan de 4 a 10 moles de epihalohidrina por grupo carboxi presente, y de 1 a 1,3 moles de hidróxido alcalinometálico por átomo de halógeno que va a ser removido.

20 5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el cual el agua que se usa es la cantidad necesaria para hidrolizar los grupos anhídrido presentes, más una cantidad igual a la proporción de 1,5 a 4,0 por ciento del peso de la epihalohidrina presente.

6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, en el cual la epihalohidrina que se usa es la epiclorohidrina.

25 7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el cual el anhídrido que se utiliza es el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido tetrahidroftálico o el anhídrido ftálico.

8. Un procedimiento para producir un éster glicídico de un ácido policarboxílico.

30

379012

2164.70


24 ABR 1970
RECEBIDO
SECRETARIA DE ESTADO

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

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 24 ABR 1970
P.A.


ALBERTO G. PEREZ
Per Fedon. 

10

15

20

25


30
JQ
21.4.70

379012