

389537



PATENTE DE INVENCION

Ref: P&G Case 1598.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C07</u>	<u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>	<u>F</u>

(C)  
D

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGENTE TENSIOACTIVO  
ZWITTERIONICO INSATURADO

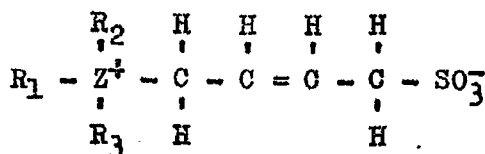
-----

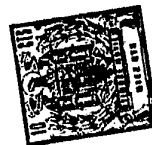
*Solicitante:* THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en 301 East Sixt Street, Cincinnati, Ohio,  
45202, EE. UU. de América.

-----

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se proveen compuestos tensioactivos zwitteri-  
nicos que tienen la siguiente fórmula general





5. en donde  $R_1$  representa un grupo alifático saturado o insaturado teniendo desde 6 hasta 24 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  cada una representa un grupo alquilo o hidroxialquilo teniendo desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y Z representa nitrógeno o fósforo.

Estos compuestos tienen propiedades tensioactivas valiosas que los hacen especialmente útiles como compuestos detergentes.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

##### 10. 1) Campo de la Invención:

Esta invención se relaciona con compuestos tensioactivos zwitteriónicos los cuales son útiles como detergentes. Los compuestos tensioactivos zwitteriónicos se caracterizan por tener un doble enlace insaturado situado en la molécula entre los grupos aniónico y catiónico.

##### 2) Arte Anterior:

Los compuestos tensioactivos zwitteriónicos o internamente neutralizados teniendo ámbos grupos aniónico y catiónico son conocidos. Los mismos son usualmente representados como teniendo una fórmula  $R_1R_2R_3N^{\oplus}R_4X^{\ominus}$  en la cual las R's son grupos alquilo o alquileno ( $R_4$  siendo siempre alifático saturado) y X es  $COO^-$  ó  $SO_3^-$ . No se ha encontrado divulgación anterior alguna de un compuesto tensioactivo teniendo  $R_4$  representando un grupo



Es esta característica molecular única la que distingue a los compuestos de la presente invención de los compuestos tensioactivos zwitteriónicos del arte an-

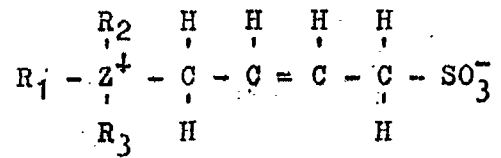
389537



terior. Se ha descubierto sorprendentemente, que la presencia del doble enlace contribuye inesperadamente a las propiedades detergentes de esta molécula.

SUMARIO DE LA INVENCION

5. Los compuestos de la presente invención tienen la fórmula siguiente:



10. en la cual R<sub>1</sub> representa un grupo alifático saturado o insaturado teniendo desde 6 hasta 24 átomos de carbono, preferiblemente un grupo saturado teniendo desde 8 hasta 18 átomos de carbono, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan un grupo alquilo o hidroxialquilo teniendo desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 3 átomos de carbono y Z es seleccionado de nitrógeno o fósforo, preferiblemente nitrógeno. Esta clase de compuestos se ilustra mediante los siguientes ejemplos específicos.

15. 4-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, 4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, el grupo alquilo siendo derivado de alcohol graso de sebo, 4-(N,N-dietil-N-hexadecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, 20. 4-(N,N-dietil-N-tetradecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, 4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, el grupo alquilo siendo derivado de la fracción intermedia de alcohol graso de coco, 4-(N,N-dimetil-N-octadecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, 4-(N-2-hidroxietyl, N-metil-N-tetradecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, 25. 4-(N,N-dimetil-N-dodecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato, 4-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato,



decilfosfonio)-2-buteno-1-sulfonato, 4-(N,N-dimetil-N-  
alquifosfonio)-2-buteno-1-sulfonato, el grupo alquilo  
siendo derivado de la fracción intermedia de alcohol  
graso de coco, y 4-(N,N-dietil-N-hexadecilfosfonio)-2-bu  
5. teno-1-sulfonato. La referencia específica a los compues  
tos mencionados arriba en la presente es dada únicamente  
con el propósito de ilustración, y podrá apreciarse que  
muchas otras variaciones similares pueden ser usadas en  
esta invención siempre que se observen los requerimientos  
10. de la fórmula general:

Los compuestos preferidos de esta invención son  
4-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato,  
4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio)-2-buteno-1-sulfonato en  
los cuales el grupo alquilo es alquilo derivado de sebo  
el cual consiste aproximadamente de una mezcla de 66 %  
15. C<sub>18</sub>, 30 % C<sub>16</sub>, 4 % C<sub>14</sub>, o en los cuales el grupo alquilo  
es derivado de la fracción intermedia de alcohol graso  
de coco el cual consiste aproximadamente de una mezcla de  
2 % C<sub>10</sub>, 66 % C<sub>12</sub>, 23 % C<sub>14</sub> y 9 % C<sub>16</sub>. Se prefiere que  
20. R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> sean seleccionados de metilo, etilo, propilo, iso  
propilo, butilo y etanol.

Los compuestos zwitteriónicos de la presente in-  
vención pueden ser hechos por cualquier método o proceso  
conveniente. Por ejemplo, los mismos pueden ser prepara  
25. dos haciendo reaccionar aminas o fosfina terciarias con  
buteno sulfonas. La buteno sulfona puede ser de cualquier  
origen pero una manera fácil de obtenerla es por reacción  
de sulfonación entre 1,3-butadieno y un complejo de SO<sub>3</sub>-  
dioxano.

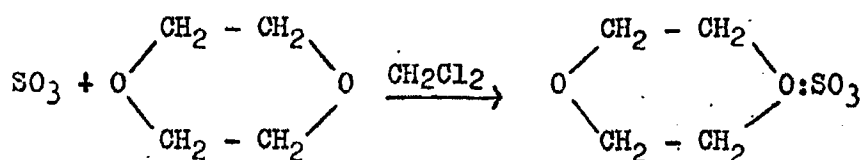
30. Un complejo de SO<sub>3</sub>-dioxano puede prepararse median-

389537

- 5 -



te el procedimiento siguiente:



- El complejo precipita rápidamente, y es entonces filtrado y lavado con dioxano. El residuo que queda en el filtro es entonces ordinariamente dispersado en dioxano, y se hace burbujear butadieno a través de la dispersión hasta que todos los sólidos han desaparecido. Al producto de reacción que contiene un compuesto buteno sulfona y un polímero de buteno sulfonado se le añade un compuesto de amina o de fosfina terciaria, por ejemplo, dodecildimetilamina. La reacción procede por reflujo y se forma un producto de reacción conteniendo 4-(N,N-dialquil-N-alquil)-2-buteno-1-sulfonato deseado con un rendimiento substancial. Los análisis infrarrojo y de resonancia nuclear magnética han confirmado el producto de reacción deseado.

#### EJEMPLO

- 160 gramos de  $\text{SO}_3$  fueron añadidos a una mezcla de 212 gramos de dioxano y 588 gramos de dicloruro de etileno. Un precipitado blanco sólido que se formó fué separado por filtración. El precipitado fué añadido a 650 gramos de dioxano, la mezcla fué calentada hasta  $60^\circ \text{C}$  y a través de la misma se hizo burbujear butadieno hasta que todos los sólidos reaccionaron. Esto dió por resultado un líquido con dos fases. La fase inferior, un aceite amarillo, fué añadida lentamente a 474 gramos de dime-



tildodecilamina y 1308 gramos de acetona. Esta mezcla fué sometida a reflujo a  $59^{\circ}\text{C}$  y se tomaron los valores de amina para determinar el progreso de la reacción. El tiempo "0" en los valores de amina es, después de la adición, el valor teórico es 56.

5.

	<u>Tiempo</u>	<u>Valor amina</u>
	0 minutos	43
	30 minutos	40
	90 minutos	42,4
10.	180 minutos	41,9
	300 minutos	42,5

El material fué entonces enfriado durante la noche en un refrigerador a  $-17,8^{\circ}\text{C}$  y los sólidos blancos fueron separados por filtración y lavados con acetona.

15.

Los sólidos fueron disueltos en alcohol al 50 % en solución acuosa (3A<sup>2</sup>) hasta un nivel de 20 % de sólidos. El pH fué llevado hasta 9 con NaOH al 50 % para liberar la amina de la sal. Esta fué entonces filtrada para separar las sales de sodio y lavada con éter de petróleo y entonces secada para tenerla en forma de sólidos. El material fué entonces redisuelto en agua hasta un nivel de 62 % volátil y 38 % de sólidos.

20.

El análisis confirmó un producto de reacción consistente de 4-(N-dodecil-N,N-dimetil)-2-buteno-1-sulfonato.

25.

El descubrimiento de que la introducción de un doble enlace en el radical entre los grupos catión y anión de un zwitterión como se describe en la presente produce un compuesto que tiene funcionamiento tensioactivo superior al del compuesto equivalente que tiene cuatro carbo-

30.

389537

- 7 -



nes saturados en dicho radical fué totalmente inesperado. El doble enlace, que se cree que sea el estereoisómero-cis, aparentemente facilita la posición de los grupos zeitteriónicos cargados, de tal manera que mejora la actividad superficial de los compuestos insaturados haciéndola superior a la de los compuestos saturados correspondientes.

Al preparar composiciones detergentes, especialmente valiosas como composiciones de lavandería, es deseable usar los compuestos tensioactivos zwitteriónicos insaturados de esta invención mezclados con compuestos coadyuvantes de detergencia. Excelentes composiciones consisten de un compuesto detergente zwitteriónico insaturado de esta invención y por lo menos un coadyuvante de detergencia seleccionado de los coadyuvantes de detergencia alcalinos orgánicos o inorgánicos en una proporción en peso de detergente a coadyuvante desde 10:1 hasta 1:20 y preferiblemente desde 5:1 hasta 1:10. Estas composiciones proveen los mejores resultados globales de lavandería incluyendo remoción de suciedad y mantenimiento de blancura cuando se usan en las soluciones de lavado teniendo un pH desde 6,5 hasta 11,5, preferiblemente 7 a 11, opcionalmente 8,5 a 11.

Las sales alcalinas inorgánicas hidrosolubles coadyuvantes que pueden ser usadas en esta invención solas o mezcladas son los carbonatos, boratos, fosfatos, polifosfatos, bicarbonatos y silicatos de metal alcalino. Las sales de amonio o amonio sustituido, por ejemplo, trietanolamonio de estos materiales pueden también ser usadas. Ejemplos específicos de sales adecuadas son el tripolifos



fato de sodio, carbonato de sodio, tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio y de potasio, bicarbonato de sodio y de amonio, tripolifosfato de potasio, hexametrafosfato de sodio, sesquicarbonato de sodio, ortofosfato de sodio

5. y bicarbonato de potasio. Los coadyuvantes alcalinos inorgánicos preferidos de acuerdo con esta invención son los tripolifosfatos de metal alcalino para las composiciones granulares reforzadas.

10. Ejemplos de sales coadyuvantes secuestradoras alcalinas orgánicas adecuadas usadas en esta invención solas o mezcladas son los aminocarboxilatos de metal alcalino, amonio o amonio sustituido, por ejemplo etilendiamintetraacetato de sodio y de potasio, N-(2-hidroxi-etil)-etilendiamintriacetatos de sodio y de potasio, nitrilotriacetatos de sodio y de potasio, y N-(2-hidroxi-etil)-nitrilodiacetatos de potasio y de trietanolamonio. Las sales de estos policarboxilatos mezcladas son también adecuadas. Las sales de metal alcalino del ácido fítico, por ejemplo fitato de sodio son también adecuadas como sa
15. les coadyuvantes secuestradoras alcalinas orgánicas (vease la Patente de los Estados Unidos de América No. 2.739.942). El etan-1-hidroxi, 1-difosfonato de sodio, y el citrato de sodio pueden también ser usados como coadyuvantes ya sea por si solos o mezclados con otros compuestos coadyu
20. vantes. Otros coadyuvantes adecuados incluyen los difosfonatos de metileno y etileno y sus derivados, el etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato, el itaconato de sodio, y polimalato de sodio y similares.

25. Los compuestos tensioactivos zwitteriónicos insaturados de la presente invención pueden también ser usados
- 30.

389537

- 9 -



en combinación con otros materiales detergentes seleccionados de detergentes sintéticos aniónicos, detergentes sintéticos no iónicos, y detergentes sintéticos anfotéricos y zwitteriónicos.

5. Un método de lavado incorporando el descubrimiento de la presente invención puede ser practicado en un número de formas diferentes. Preferiblemente el paso de lavado es seguido por el enjuague y secado de los tejidos. La solución de lavado puede ser preparada añadiendo la composición detergente granular, en tabletas o líquida preparada de acuerdo con esta invención a cualquier recipiente el cual contenga agua a una temperatura en la escala desde  $4,4^{\circ}\text{C}$  aproximadamente hasta  $93,3^{\circ}\text{C}$ , usualmente desde  $26,7^{\circ}\text{C}$  aproximadamente hasta  $71,1^{\circ}\text{C}$ . La concentración de la composición detergente en solución puede estar en la escala desde 0,05 % aproximadamente hasta 0,50 % del peso total, y debe ser añadida en cantidad suficiente para proveer una concentración de por lo menos 0,005 % del compuesto detergente zwitteriónico. Los tejidos pueden ser añadidos al recipiente o lavadora antes o después que se añada la solución de lavado. Como es usual en una etapa de lavado los tejidos son entonces agitados en la solución detergente. Aunque el periodo de tiempo puede variar, una lavadora del tipo de agitador automático, generalmente emplea un ciclo de lavado el cual dura desde 8 hasta 15 minutos.

30. Después de la etapa de lavado el líquido de lavado se drena o los tejidos son sacados del líquido después de lo cual los mismos son enjuagados en agua limpia. Los tejidos pueden ser enjuagados tantas veces como se desee



- para asegurar que todo el líquido de lavado es arrastrado. Usando una lavadora automática, se ha encontrado que aproximadamente cuatro enjuagues rociados y un enjuague sumergido son usualmente suficiente para este propósito. Entre las etapas de enjuague y después de ellas, la mayor parte del agua de enjuague es usualmente drenada o exprimida de los tejidos. Después del enjuague, los tejidos son secados. Aunque el enjuague y el secado son etapas usuales y deseables, la ventaja importante de la invención es alcanzada en la etapa de lavado.

- Los siguientes ejemplos de composiciones ilustrarán la manera en la cual los compuestos detergentes tensioactivos zwitteriónicos de esta invención pueden ser usados. Se incluyen ambos tipos de formulaciones para líquidos y gránulos. Se entenderá, sin embargo, que los ejemplos no son limitativos del alcance de las condiciones que se reivindican más adelante en la presente. Estas composiciones son útiles en lavadoras automáticas y en lavadoras del tipo convencional así como para las operaciones de lavado a mano.

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE GRANULAR REFORZADA

7	%	4-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-buten-1-sulfonato,
50	%	nitrilotriacetato de sodio,
5	%	sulfonato de xileno sódico,
7	%	silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,5$ ),
0,16	%	tinte fluorescente,
0,2	%	perfume
0,02	%	benzotriazol

389537

- 11 -



DETERGENTE GRANULAR REFORZADA

- 20,62 % sulfato de sodio,
- 10 % agua y cantidades menores de materiales misceláneos.

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE LIQUIDA REFORZADA

- 12 % 4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio\*)-2-buteno-1-sulfonato,
- 20 % pirofosfato tetrapotásico,
- 3,8 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1,6$ ),
- 8,5 % sulfonato de tolueno potásico,
- 0,3 % carboximetil hidroxietilcelulosa sódica,
- 0,12 % tinte fluorescente,
- 0,15 % perfume,
- 0,02 % benzotriazol,
- 55,11 % agua.

\* el alquilo se refiere al grupo  $\text{R}_1$  derivado de la fracción intermedia del alcohol graso de coco (2 %  $\text{C}_{10}$ , 66 %  $\text{C}_{12}$ , 23 %  $\text{C}_{14}$ , 9 %  $\text{C}_{16}$ ).

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE LIQUIDA REFORZADA

- 22 % 4-(N,N-dimetil-N-tetradecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato,
- 19 % pirofosfato tetrapotásico,
- 3,8 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1,6$ ),
- 8,5 % sulfonato de tolueno potásico,
- 0,3 % carboximetilhidroxietilcelulosa sódica,
- 0,2 % perfume,
- 0,02 % benzotriazol
- 46,18 % agua y cantidades menores de materiales misceláneos.

389537

- 12 -



EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE LIQUIDA REFORZADA

- 12 % 4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio\*)-2-buteno-1-sulfonato,
- 19 % pirofosfato tetrapotásico
- 3,8 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1,6$ ),
- 8,5 % sulfonato de tolueno potásico,
- 0,3 % carboximetilcelulosa sódica,
- 0,2 % perfume,
- 56,20 % agua.

\* el alquilo se refiere al grupo  $R_1$  derivado de alcohol graso de sebo (66 %  $C_{18}$ , 30 %  $C_{16}$ , 4 %  $C_{14}$ ) y otros.

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE GRANULAR REFORZADA

- 17 % 4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio\*)-2-buteno-1-sulfonato,
- 28 % citrato de sodio,
- 25 % tripolifosfato de sodio,
- 6 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,5$ ),
- 2 % sulfonato de tolueno potásico,
- 0,3 % carboximetilcelulosa sódica,
- 13 % sulfato de sodio,
- 0,16 % tinte fluorescente,
- 8 % agua
- 0,54 % enzima proteasa

\* el alquilo se refiere al grupo  $R_1$  obtenido de alcohol graso de sebo (66 %  $C_{18}$ , 30 %  $C_{16}$ , 4 %  $C_{14}$ ) y otros.

389537



- 13 -

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE LIQUIDA REFORZADA

- 10 % 4-(N,N-dimetil-N-alquilamonio<sup>®</sup>)-2-buteno-1-sulfonato,
- 60 % pirofosfato de sodio,
- 6 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,5$ ),
- 2 % sulfonato de tolueno sódico,
- 0,3 % carboximetilcelulosa sódica,
- 11,3 % agua,

El resto miscelánea (fluorescentes, perfume, agentes contra el deslustre, sulfato de sodio, etc.).

<sup>®</sup> el alquilo se refiere al grupo R<sub>1</sub> obtenido de alcohol graso de sebo (66 % C<sub>18</sub>, 30 % C<sub>16</sub>, 4 % C<sub>14</sub>) y otros.

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE GRANULAR REFORZADA

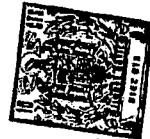
- 17 % 4-(N,N-diethyl-N-alquilamonio<sup>®</sup>)-2-buteno-1-sulfonato,
- 45 % citrato de sodio,
- 6 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,5$ ),
- 0,5 % carboximetilcelulosa sódica,
- 28 % sulfato de sodio,
- 3,5 % agua,

<sup>®</sup> el alquilo se refiere al grupo R<sub>1</sub> derivado de la fracción intermedia de alcohol graso de coco (2 % C<sub>10</sub>, 66 % C<sub>12</sub>, 23 % C<sub>14</sub>, 9 % C<sub>16</sub>).

EJEMPLO DE COMPOSICION

DETERGENTE LIQUIDA REFORZADA

- 12 % 4-(N,N-diethyl-N-hexadecilamonio)-2-buteno-1-sulfonato,
- 19 % nitrilotriacetato de sodio,
- 3,8 % silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1,6$ ),



0,3 % carboximetilcelulosa sódica,

63 % agua,

El resto miscelanea.

5. Se apreciará que los compuestos zwitteriónicos insaturados usados en la presente invención pueden ser incorporados en las composiciones detergentes granulares o líquidas con ajustes adecuados que pueden hacerse en las cantidades de los otros componentes.

10. Materiales los cuales se consideran aditivos normales y deseables en las composiciones detergentes líquidas o granulares pueden también ser añadidos a las composiciones de esta invención sin modificar sustancialmente las características básicas de los detergentes tensioactivos zwitteriónicos insaturados. Por ejemplo, un inhibidor de deslustre tal como benzotriazol o etilentiourea puede ser añadido en cantidades hasta 1 % aproximadamente. Fluorescentes, perfume, color, enzimas, agentes contra la redeposición de suciedad, agentes espesadores, opacantes, otros compuestos detergentes, y agentes para

15. estabilizar la mezcla o controlar la viscosidad, aunque

20. no son esenciales en las composiciones de esta invención, pueden también ser añadidos.

25. Los compuestos tensioactivos zwitteriónicos de la presente invención son especialmente valiosos debido a sus excelentes propiedades removedoras de suciedad globales. Además, estos compuestos poseen excelentes propiedades de mantenimiento de blancura cuando se usan en combinación con los compuestos coadyuvantes descritos anteriormente en la presente. Las pruebas de detergencia

30. han demostrado que los compuestos zwitteriónicos insatura

389537



5. dos de la presente invención proveen detergencia global por lo menos equivalente a las de un detergente excelente como lo es el sulfato de alquilo de sebo sódico y el 3-(alquildimetilamonio)-2-hidroxil-1-sulfonato, en donde el alquilo es derivado de coco.

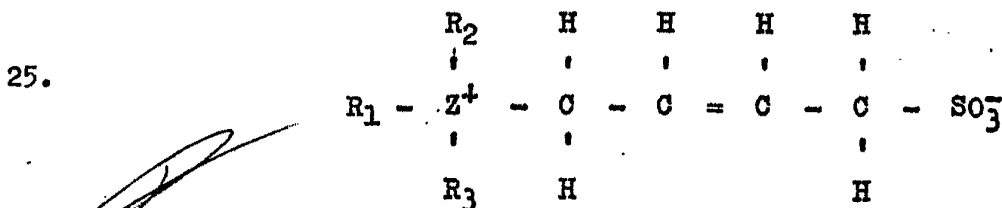
N O T A

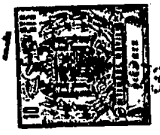
10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 31 de marzo de 1970, Ser. No. 24,330; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGENTE TENSIOACTIVO ZWITTERIONICO INSATURADO; caracterizándose por lo siguiente:

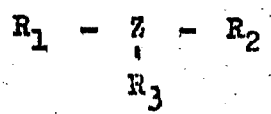
20. te:

1º.- Procedimiento para la obtención de un agente tensioactivo zwitteriónico insaturado, de la fórmula general siguiente:





5. en donde  $R_1$  representa un grupo alifático saturado o insaturado teniendo desde 6 hasta 24 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  cada una representa un grupo alquilo o hidroxialquilo teniendo desde 1 hasta 6 átomos de carbono y Z representa un elemento seleccionado del grupo consistente de nitrógeno y fósforo; caracterizado porque comprende reaccionar una amina terciaria o fosfina terciaria de fórmula



10. donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  y Z tienen el significado arriba indicado, con butenosulfonas empleando dioxano como dispersante y efectuando la reacción por reflujo de la mezcla.

15. 2º.- Procedimiento para la obtención de un agente tensioactivo zwitteriónico insaturado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

13 JUL. 1973

Madrid,

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

Por GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
 Sr. Firmado: L. Costa Fernández